UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE
FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE

ANNÉE 1962 - N°

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences d'AIX-MARSEILLE

pour obtenir

le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Marcel AZZARO

Licencié ès-Sciences

Diplômé d'Études Supérieures

PREMIÈRE THÈSE : Propriétés Physico-Chimiques et étude de la réactivité de l'atome d'azote dans la série des thiazoles et benzothiazoles.

DEUXIÈME THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 27 Janvier 1962, devant la Commission d'examen

MM. P. ROUARD, *Président*

A. GUILLEMONAT
J. METZGER
C. PRÉVOST
} *Examinateurs*

UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE
FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE

ANNÉE 1962 - N°

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences d'AIX-MARSEILLE

pour obtenir

le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Marcel AZZARO

Licencié ès-Sciences
Diplômé d'Études Supérieures

PREMIÈRE THÈSE : Propriétés Physico-Chimiques et étude de la réactivité de l'atome d'azote dans la série des thiazoles et benzothiazoles.

DEUXIÈME THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues devant la Commission d'examen

MM. P. ROUARD, *Président*
A. GUILLEMONAT
J. METZGER
C. PRÉVOST
Examinateurs

UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE

FACULTE DES SCIENCES DE MARSEILLE

Mort au Champ d'Honneur, M. F. MARTY,
Maître de conférences de mathématiques
(14 juin 1940)

Doyens honoraires : MM. MARCHAUD, TRAYNARD, CORROY, CHOUX.

Professeurs honoraires : MM. J. MARCHAUD, E. TRAYNARD, J. PERES, G. PETIT, R. THIRY, J. BOSLER, A. TIAN, L. MARGAILLAN, P. BENOIT, H. CABANNES, P. CHOUX.

Doyen : M. P. ROUARD. Assesseur : M. A. GUILLEMONAT

Secrétaire principal : M. C. MOYNAULT.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

PROFESSEURS

MM.	
G. CORROY	Géologie et minéralogie
R. CERIGHELLI	Agronomie tropicale.
J. VALENSI	Mécanique expérimentale des fluides
P. ROUARD	Physique générale
H. PRAT	Botanique
P. DESNUELLE	Chimie biologique
M. ABELOOS	Biologie générale
R. MERIGOUX	Physique industrielle
P. VINCENSINI	Calcul différentiel et intégral
E. CALVET	Chimie générale
C. FEHRENBACH	Astronomie
A. FAVRE	Mécanique de l'atmosphère
A. GUILLEMONAT	Chimie industrielle
J.-M. PERES	Océanographie biologique
G. CARPENI	Chimie M.P.C.
C. JAUSSERAN	Physique M.P.C.
R. MOLINIER	Biologie végétale
Y. DOUCET	Physique M.P.C.
J.-M. SOURIAU	Méthodes mathématiques de la physique
P. COTTON	Electrotechnique
J. METZGER	Chimie S.P.C.N.
J. TIMON-DAVID	Zoologie
L. FOURES	Mathématiques

D. MALE	Physique
G. BODIOU	Mathématiques appliquées
M. NAUDET	Chimie des corps gras
F. NAHON	Mathématiques
J. PAILLARD	Psycho-physiologie
L. SAVIDAN	Chimie systématique
D. KASTLER	Physique théorique
P. BOUSQUET	Physique S.P.C.N.
P. PESTEIL	Physique P.C.B.
G. LIANDRAT	Physique (Institut de Nice)
P. CASAL	Mécanique rationnelle et appliquée
ROYER	Minéralogie.

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	
G. GOUVERNET	Géologie appliquée
C. CLARION (Mlle)	Mécanique des fluides
R. AMAR	Biologie animale P.C.B.
A. JULG	Chimie théorique
S. WACHS	Mathématiques générales (Institut de Nice)
J. CHOUTEAU	Physiologie animale
A. VISCONTI	Physique théorique
J. LEFEBVRE	Chimie M.P.C.
L. DEVEZE	Biologie marine
S. TAXY (Mme)	Géologie historique
M. BLANCHARD	Mathématiques générales

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	
M.L. FURNESTIN (Mme)	Biologie animale
M. BERTRAND	Chimie S.P.C.N.
J. TROMPETTE	Physique S.P.C.N.
R. MONNIER	Chimie biologique
M. LAFFITTE	Chimie M.P.C.
L. SIDERIADES	Dynamique des vibrations
J. MANDELBROJT	Physique nucléaire
F. BOREL	Mathématiques
J. BLANC	Géologie marine
M. DUSSARDIER	Physiologie animale
R. CHANDEBOIS (Mlle)	Biologie animale
A. BOURDILLON	Biologie animale
A. ARAGNOL	Mathématiques
BOUGHON	Mathématiques
B. GOUZON	Chimie
R. PHILIP	Physique

M. BIZOUARD	Physique
GUENOCHE	Mathématiques appliquées
C. YTHIER	Chimie (Nice)
S. BAUDOIN (Mme)	Mathématiques (Nice)
H. MOREL	Mathématiques

CHARGES DE CONFERENCES

MM.	
J. MORIN	Neurophysiologie
V. CHARLIER de CHILLY	Mathématiques
H. GAVINI (Mlle)	Psycho-physiologie
P. JEAN	Physique
J. SENEZ	Chimie biologique
M. COTTON (Mme)	Mathématiques
M. GASTAUD	Neurophysiologie
M. BEZAGUET	Chimie
S. GUEIRARD (Mlle)	Pétrographie
L. COHEN-SOLAL	Physique (Nice)
MOLINIER Roger	Biologie végétale
J. RICARD	Physiologie végétale
D. SCHACHTER (Mme)	Ecologie terrestre et limnique
L. GAFFIER	Botanique
LAGARDE (Mlle)	Chimie générale
CATZIGRAS (Mlle)	Géologie.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547003_0019

A MA FEMME

A MES PARENTS

AVANT-PROPOS

Nous avons commencé ce travail en octobre 1955.

Il est la suite logique d'une première étude sur la cinétique de quaternisation des bases heterocycliques ayant fait l'objet d'un diplôme d'études supérieures.

L'ensemble de ces recherches a été réalisé au laboratoire de chimie organique de la Faculté des Sciences de Marseille, sous la direction de Monsieur le Professeur J. Metzger.

Au cours de ces sept années passées au laboratoire, nous avons pu profiter des conseils constants et des encouragements de Monsieur le Professeur J. Metzger.

Nous ne pouvons mieux lui exprimer nos remerciements que par l'assurance de notre sincère attachement et de nos sentiments très respectueux.

Je remercie Monsieur le Doyen P. Rouard qui a accepté de présider le jury d'examen et Messieurs les Professeurs A. Guillemonat et Ch. Prévost, membres du Jury.

A tous mes camarades chercheurs, et au personnel du Laboratoire, qui m'ont apporté leur concours, j'adresse l'expression de ma vive reconnaissance.

PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES et ETUDE de la REACTIVITE de l'ATOME d'AZOTE dans la SERIE des THIAZOLES et BENZOTHIAZOLES

INTRODUCTION

Nous nous sommes proposé d'étudier la réactivité de l'atome d'azote hétérocyclique, appartenant au cycle hétérogène du thiazole et du benzothiazole.

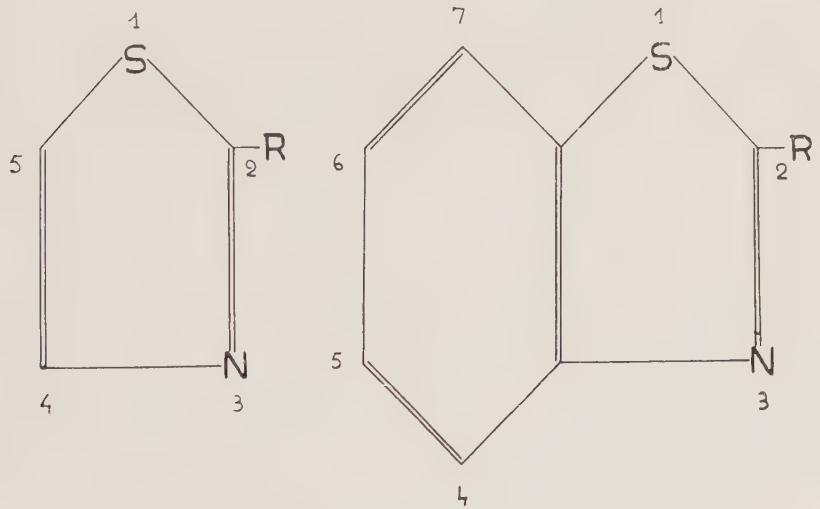


Fig. 1. — Cycles du thiazole et du benzothiazole. La nomenclature de l'U.I.C.P.A. donne le numéro 1 à l'atome de soufre et le numéro 3 à l'atome d'azote.

L'atome d'azote ternaire dans la molécule simple réagit par son doublet électronique et confère à ces corps des propriétés basiques d'une part (dans le sens de Lewis) et d'autre part une réactivité typiquement nucléophile.

Pour obtenir des renseignements sur ces deux types de réactivités, nous nous sommes essentiellement adressés :

1° à l'étude de l'ionisation de ces bases, ce qui nous a conduit à la mesure de leur pK_a.

2° à l'étude de la réaction de N. Menschutkin (1,2), qui est une quaternisation de l'atome d'azote par les halogénures d'alcoyle, réaction représentée par le schéma ci-dessous :

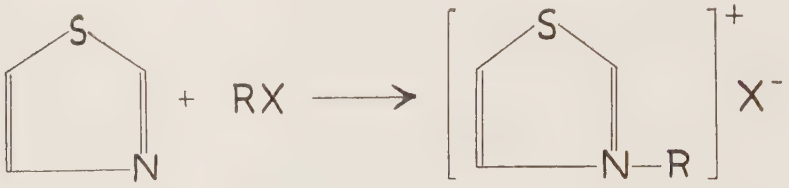


Fig. 2. — Réaction du thiazole avec un halogénure d'alcoyle, conduisant à la formation d'un sel d'alcoyl-3 thiazolium.

Nous avons étudié plus particulièrement la position 2 sur laquelle nous avons introduit successivement des substituants alcoylés et halogénés.

Nous avons été guidé dans cette recherche par les idées développées dans d'autres séries par L.P. Hammett (42), C.K. Ingold (13), R.W. Taft (26), H.C. Brown (4, 11).

C'est ainsi que nous avons essayé de séparer les divers effets : polaires (inductifs et de résonance) et stériques, des substituants sur la réactivité et de vérifier la relation (26) :

$$\Delta F^* = P + R + S$$

ΔF^* représente l'enthalpie libre ($\Delta F^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$) de la réaction conduisant à la formation du complexe activé (d'après la théorie de H. Eyring [21]), P représentant les effets polaires inductifs, R les effets de résonance. Ces deux types d'effets étant caractérisés par leur additivité. S évaluant l'encombrement stérique des substituants.

Enfin nous nous sommes efforcé d'éclaircir le rôle du solvant dans de telles réactions et ceci d'après les idées de S. Winstein et E. Grunwald (28) ainsi que de E.M. Kosower (15). Pour cela, après avoir déterminé le « pouvoir ionisant » d'une série de solvants, nous avons mesuré leur influence sur la réactivité.

La connaissance des solvants les plus favorables à ce type

de réaction nous a permis en retour la préparation avec des rendements satisfaisants de certains sels quaternaires.

Le plan de notre travail résulte de ces quelques considérations et s'établit de la façon suivante :

1. — *Cinétique de formation des sels quaternaires d'alcoyl-2 thiazolium et benzothiazolium.*

   — Mécanisme général, stéréochimie de la réaction, influence du solvant.

   — Choix des bases étudiées et choix de l'halogénure d'alcoyle.

   — Recherche d'une méthode analytique permettant de mesurer les vitesses de réaction et en particulier : application au dosage des bases très faibles que sont les dérivés thiazoliques.

   — Détermination expérimentale et calcul des principales grandeurs thermodynamiques se rapportant à ces réactions (énergie, enthalpie, entropie d'activation, etc.).

   — Interprétation des résultats expérimentaux : mise en évidence de l'influence prépondérante des effets stériques retardateurs sur les effets électroniques accélérateurs.

2. — *Rôle du solvant.*

   — Diverses méthodes pour la mesure du « pouvoir ionisant » du solvant, celui-ci pouvant être mesuré : *a*) par la fonction Y définie par Winstein et Grunwald à partir des cinétiques d'hydrolyse en milieu hydroalcoolique des halogénures d'alcoyle ; *b*) par la fonction Z définie à partir de résultats spectrométriques U.V. par E. Kosower et dont nous avons déterminé les valeurs dans quelques cas particuliers ; *c*) par la constante diélectrique du milieu, ou une grandeur dérivée : la polarisabilité.

   — Résultats des cinétiques de formation des sels quaternaires dans divers solvants parmi lesquels nous citerons : l'acétone, le nitrométhane, le nitrobenzène et certains alcools.

   — Corrélations entre le pouvoir ionisant du solvant et les constantes de vitesses. Relation entre l'entropie et

l'enthalpie d'activation, détermination approchée de la température isocinétique.

3. — *Mesures potentiométriques des pK_a.*

— Conditions expérimentales, calculs permettant une mesure précise des pK_a thermodynamiques de ces bases, correction d'activité.

— Comparaison des halogéno et alcoyl-2 thiazoles montrant l'influence de l'électronégativité des substituants sur la valeur des pK_a.

4. — *Spectrométrie U.V.*

— Spectres U.V. des dérivés thiazoliques en milieux aqueux et acétonique.

— Spectres U.V. des sels quaternaires, définition des bandes de transfert de charge et leur signification.

5. — *Spectrométrie I.R.*

— Spectres I.R. des halogéno et alcoyl-2 thiazoles, alcoyl-2 benzothiazoles et des sels quaternaires correspondants.

— L'étude comparative de ces diverses séries et principalement des dérivés halogénés, nous a permis d'effectuer une attribution empirique des fréquences fondamentales du cycle thiazolique et des atomes d'hydrogène qui lui sont attachés.

6. — *Propriétés physico-chimiques de ces thiazoles.*

— Mesures précises des densités.

— Indices de réfraction.

— Réfraction moléculaire mesurée et calculée.

— Mise en évidence d'une relation entre les constantes d'effets inductifs de Roberts et Moreland (43) et la réfraction moléculaire considérée comme une mesure de la polarisabilité électronique.

7. — *Synthèses.*

— Préparation des halogéno-2 thiazoles.

— Préparation des alcoyl-2 benzothiazoles.

— Préparation des sels quaternaires correspondants.

PREMIERE PARTIE

CINÉTIQUE DE FORMATION DES SELS QUATERNAIRES (*) D'ALCOYL-2 THIAZOLES ET BENZOTHIAZOLES

Nous avons entrepris de mesurer les vitesses de réaction entre les bases thiazoliques alcoyl-2 substituées et un halogénure d'alcoyle. Cette réaction qui fait apparaître un sel quaternaire est connue sous le nom de réaction de MENSCHUTKIN, qui a d'abord étudié la réaction (1)

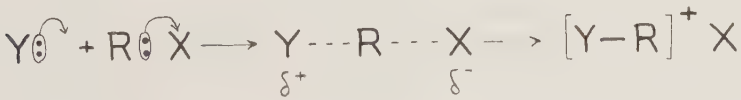
$$(C_2H_5)_3\ N + C_2H_5I \rightarrow N\ (C_2H_5)_4\ I$$

en milieu acétonique et benzénique en s'attachant plus spécialement à l'influence de l'halogénure d'alcoyle. Plus tard, il publie une autre étude dans la série des pyridines alcoyl substituées (2). Depuis, cette réaction a fait l'objet d'études très approfondies (3 à 12).

I. - Mécanisme général

Le mécanisme de cette réaction a été particulièrement bien étudié par C.K. INGOLD (13). Il introduit pour le désigner le terme S_N2, signifiant ainsi que l'on a affaire à une réaction de substitution nucléophile bimoléculaire.

Dans l'état initial de la réaction, les 2 molécules réagissantes sont peu polaires, l'état de transition est au contraire dipolaire, et l'état final est ionique, ainsi que le montre le schéma suivant :



état initial — état de transition — état final

(1) Nous employons le terme « sels quaternaires » consacré par l'usage, pour désigner les sels de N-alcoyl thiazolium et benzothiazolium.

Au cours de cette réaction, les deux molécules changent simultanément de covalence. Il y a déplacement d'un doublet non partagé appartenant à une des molécules réagissantes vers l'atome de carbone, centre de la substitution, et simultanément, déplacement d'un doublet de covalence vers l'atome déplacé.

Dans l'état de transition, il apparaît deux liaisons partielles et partiellement ioniques qui diffèrent des liaisons covalentes classiques par leur longueur et leur polarité.

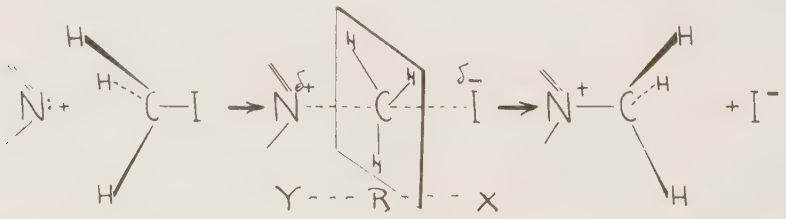
Si les deux corps réagissants sont en concentration convenable, c'est-à-dire d'une part, en proportion sensiblement équimoléculaire, de façon à éviter qu'on puisse avoir une réaction pseudo-unimoléculaire et d'autre part, si les solutions sont suffisamment diluées, le mécanisme S_N2 conduit à une cinétique du second ordre, c'est-à-dire exprimée par une équation :

$$V = k_2 [Y] [R — X]$$

II. - Stéréochimie générale de la réaction

Pour ce mécanisme S_N2, l'inversion est la règle. Elle a du reste été démontrée par Hugues et ses collaborateurs (14), par une méthode utilisant les isotopes radioactifs pour l'échange de l'halogène entre un ion halogénure marqué et une molécule d'halogénure d'alcoyle.

Dans l'état de transition, les liaisons de covalence issues du carbone, centre de la substitution, sont à peu près situées dans un même plan. Ce n'est absolument vrai d'ailleurs que si les groupes X et Y sont identiques. C'est ce que montre la figure suivante.



A (état initial) *B* (état de transition) *C* (état final)

Figure 3. — La réaction de quaternisation implique le passage par un état de transition pour lequel la tension stérique est plus grande que dans l'état initial. Il y a inversion du type Walden.

III. - Influence du solvant

Nous avons vu que dans l'état de transition, apparaissait une molécule dipolaire. On comprend de ce fait l'influence

prépondérante du solvant sur le type de réaction S_N2. La solvatation étant un phénomène électrostatique, lorsqu'une molécule polaire est placée dans un solvant polaire, il y a influence réciproque des molécules, un travail électrostatique est accompli, le système gagne en stabilité.

L'augmentation de polarité de l'état de transition par rapport à l'état initial entraîne une double influence de la polarité du solvant : premièrement, l'enthalpie d'activation (dont l'énergie d'activation d'Arrhenius est une première approximation) doit diminuer lorsque augmente la polarité du solvant, la solvatation étant plus grande dans l'état de transition que dans l'état initial.

Deuxièmement, l'entropie d'activation doit diminuer puisqu'il y a une organisation supplémentaire des molécules de la solution.

Il en résulte que la variation d'énergie libre ΔF^* est soumise à deux influences opposées :

— diminution de ΔH^*,

— diminution de ΔS^*,

puisque la relation entre ces diverses fonctions est :

$$\Delta F^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$$

Mais en règle générale, la diminution d'enthalpie l'emporte largement sur la diminution d'entropie (les réactions les plus intéressantes étant généralement isentropiques). En conséquence, ΔF^* diminue et la vitesse de formation du complexe activé croît. Les solvants les plus utilisés ont été le benzène, l'acétone, le nitrobenzène, le carbonate d'éthylène ou de propylène (3 à 12), ainsi que des mélanges de diphényléther et de diméthylsulfolane permettant d'obtenir des solutions ayant des constantes diélectriques très variées.

Récemment, E.M. Kosower (15) a pu montrer que ce n'était pas exclusivement la constante diélectrique qui intervenait sur les vitesses de réaction mais plutôt une constante Z mesurant l'influence à l'échelle moléculaire du solvant sur les molécules de soluté (vide supra).

Nous avons choisi de mesurer les vitesses de réaction dans l'acétone, pour pouvoir établir des comparaisons utiles avec nos précédents résultats (16).

Nous avons ensuite fait une étude spéciale de l'influence du solvant sur les vitesses de réaction.

IV. - Choix de l'halogénure d'alcoyle

L'halogénure d'alcoyle doit satisfaire à plusieurs conditions : tout d'abord, ne pas imposer par lui-même des conditions stériques défavorables à la réaction — être suffisamment résistant à la solvolyse — enfin, il devra être suffisamment nucléophile, car il est prévisible que dans le cas des benzothiazoles particulièrement encombrés, comme c'est le cas pour le tertio-butyl-2, les vitesses de réaction seront fortement diminuées.

L'iodométhane s'est révélé satisfaisant à tous ces points de vue. Notons cependant que sa forte volatilité exclut certaines pratiques expérimentales, en particulier le prélèvement d'échantillons dans le milieu réactionnel à intervalles réguliers est à déconseiller (11). La technique des ampoules scellées semble être nettement préférable.

Nous avons également effectué un certain nombre de mesures avec l'iodéthane pour la série thiazolique et les premiers termes de la série benzothiazolique. Comme l'on devait s'y attendre, les vitesses de réaction dans ce dernier cas sont diminuées.

Enfin, il faut noter que certains réactifs nucléophiles peu employés jusqu'à présent pour les études cinétiques de ce type conviennent parfaitement ; nous citerons par exemple le sulfate de méthyle SO_4 $(Me)_2$.

V. - Nature des bases hétérocycliques étudiées

Notre travail doit se comprendre dans le cadre plus général de l'étude de la réactivité du cycle thiazole. Il est en particulier de mesurer l'influence de l'introduction de substituants dans les positions 2, 4, 5 du cycle sur la réactivité de l'atome d'azote hétérocyclique.

On peut prévoir que les positions 2 et 4 seront, à ce point de vue, assez comparables, la position 5 doit différer totalement des deux premières. La position 4 a été étudiée par M. Carrega (17). Nous avons choisi d'étudier la position 2. Pour cette position, comme pour la position 4, nous devions nous attendre à constater les influences simultanées et opposées des effets polaires accélérateurs et des effets stériques retardateurs.

VI. - Choix de la méthode analytique

Nous avons suivi le développement de la réaction par deux méthodes analytiques différentes. Nous avons dosé les ions

iodures, apparaissant sous forme d'iodure de thiazolium, pour la série des alcoyl-2 thiazoles. Par la suite, nous avons pu mettre au point une méthode électrométrique nous permettant le dosage de la base. A partir des solutions mères, nous avons préparé des échantillons en ampoules scellées et effectué des analyses à intervalles de temps variables, ce qui nous a permis d'obtenir les valeurs de la constante de vitesse. La réaction étant du second ordre, la valeur de cette constante est donnée par la relation :

$$k = (1/at)\ (x/a - x) \qquad \text{en } s^{-1} \cdot mole^{-1}$$

dans le cas où l'on part avec une concentration moléculaire identique pour les deux corps mis en réaction.

— x : concentration en ions iodures au bout du temps t.

— a : concentration initiale en base et iodométhane (toutes ces concentrations étant exprimées en moles par litre).

— t : temps exprimé en secondes.

Nous disposons pour faire nos calculs de dix points pour lesquels nous avons toujours fait nos mesures en double, c'est-à-dire que nous effectuons notre calcul sur vingt résultats expérimentaux indépendants. Nos points expérimentaux n'ont pas été choisis entre 0 et 100 % de réaction. Par des expériences préliminaires nous déterminons une valeur approchée de k. Nous calculons ensuite les intervalles de temps nécessaires pour répartir uniformément nos mesures entre 0 et 30 % de réaction. Nous avons dû procéder ainsi car à partir de 30 % de réaction, nous observions dans certains cas des précipitations de sels quaternaires susceptibles de perturber les cinétiques. D'autre part, cette méthode a permis d'avoir des résultats tout à fait comparables. Cependant, dans quelques cas, lorsque les réactions sont particulièrement lentes, nous n'avons pu atteindre ce pourcentage, nous contentant, dans le cas du tertio-butyl-2 benzothiazole, d'atteindre 10 % au bout de 120 heures de réaction à 60° C.

Nous n'avons pas eu de problème particulier pour la détermination du temps zéro, car nos réactions sont toujours très lentes, les erreurs sur le facteur temps sont négligeables. D'autre part, l'utilisation de la droite des moindres carrés pour le calcul de k permet de choisir éventuellement un temps origine arbitraire et différent du temps zéro.

La méthode des moindres carrés est une méthode statistique supposant les mesures indépendantes les unes des autres, ce qui est une justification supplémentaire pour l'emploi d'échantillons en ampoules scellées.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. - Préparation des échantillons

La technique des ampoules scellées nous a paru la plus satisfaisante. Pour cela, nous préparons séparément les solutions de base et d'halogénure dans l'acétone par pesée avec une balance au dixième de milligramme. Nous obtenons ainsi deux solutions mères : 0,50 N en fonction réactive.

Nous disposons d'ampoules spéciales, d'origine pharmaceutique (fig. 5) de 10 ml en verre et destinées initialement à contenir des solutés injectables. Nous avons vérifié que les verres sont exempts de plomb et pour cela nous avons rempli les ampoules avec une solution de chlorure de sodium et maintenu ces ampoules scellées à 120 degrés pendant 30 minutes environ.

On ne constate la formation d'aucun précipité.

Le remplissage est effectué avec des burettes à piston Metrohm, nous permettant une répartition des solutions mères par volume de 2,5 cm^3 mesurés avec une précision de 1/50 de cm^3.

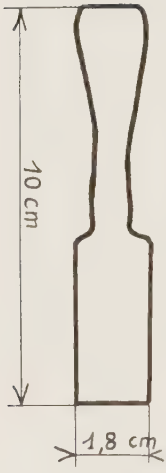


Fig. 5
Ampoule avant le scellement

La solution de base est d'abord introduite dans un lot d'ampoules, nous introduisons ensuite la solution d'halogénure et immédiatement après l'ampoule est refroidie vers — 70° C dans un bain de carboglace-trichloréthylène. A cette température, la réaction n'a lieu en aucun cas.

Ce fait a pu être contrôlé : en effet, des stocks d'ampoules ont été préparés, conservés à cette température et titrés 48 heures plus tard sans que l'on n'observe de modification du titre. Lorsque toutes les ampoules sont prêtes, nous scellons rapidement l'ensemble du lot.

Nous disposons ainsi d'ampoules contenant 5 cm^3 de solution de base et d'iodure d'alcoyle de titre très voisin de 0,25 N.

Ces ampoules sont ensuite réparties dans les différents thermostats. Nous avons déterminé qu'il fallait en solution acétonique environ 3 minutes pour que l'ampoule placée dans le bain atteigne la température de ce dernier. Le temps au bout duquel les ampoules sont pratiquement en équilibre avec le bain thermostatique dépend essentiellement du solvant utilisé et surtout s'il y a eu congélation

du contenu de l'ampoule. Dans ce dernier cas, le temps nécessaire à ce que la solution arrive à la température du bain est beaucoup plus important et peut être de dix minutes environ. Cela est dû à la quantité supplémentaire de chaleur qu'il faut apporter pour fondre la phase solide, quantité qui est en rapport direct avec la chaleur latente de fusion du solvant.

Nous avons choisi l'instant où cet équilibre thermique est atteint pour origine des temps de la réaction et afin de déterminer complètement nos coordonnées d'origine nous retirons alors deux ampoules et effectuons un dosage après refroidissement brutal de ces dernières. Il faut remarquer que le temps nécessaire à la mise en équilibre thermique des ampoules est très faible, vis-à-vis du temps qu'il faut pour que la réaction ait avancé de 10 %. Le rapport est de l'ordre de 3 minutes à 8 heures dans les cas courants.

II. - **Dispositif thermostatique**

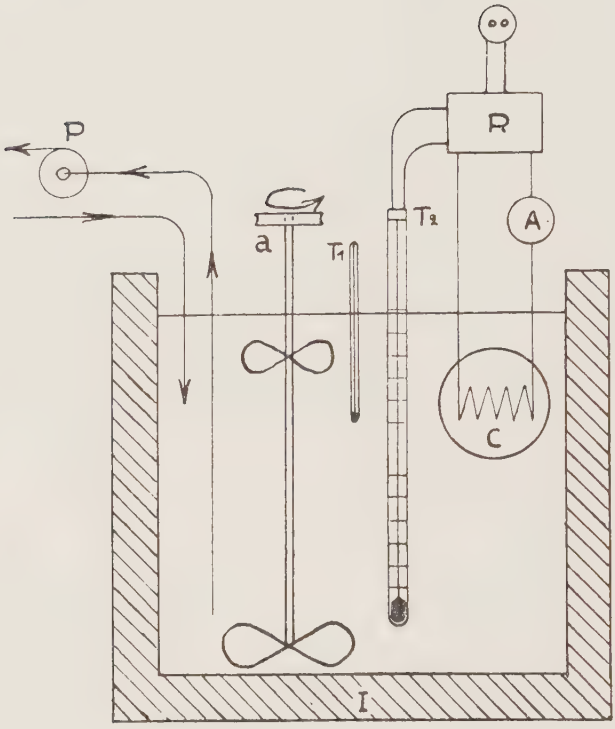
Nous disposons de cuves thermostatiques de 50 litres de capacité environ. Le chauffage est assuré par des résistances de l'ordre de 500 watts immergées dans des mélanges eau-glycol. Le dispositif régulateur est constitué par un thermomètre à contact gradué en dixièmes de degré, ce qui nous permet d'obtenir une température fixe avec une précision supérieure au dixième de degré. Le dispositif de brassage de l'eau est constitué par un agitateur à deux palettes mues par un moteur électrique d'un quart de cheval.

A côté de ce dispositif, nous avons installé un circuit extérieur à circulation d'eau à 25 degrés, circuit destiné :

a) à maintenir constante la température de certains réactifs de titrage, en particulier de l'acide perchlorique dont le coefficient de dilatation n'est pas négligeable.

b) à alimenter un réfractomètre d'Abbe à prisme chauffable, destiné à la mesure des indices de réfraction utilisés à la température de l'expérience, soit 25° C.

c) à alimenter un bac destiné à l'immersion d'un picnomètre en vue des mesures de densité des différents corps utilisés.



III. - **Purification des réactifs**

Iodométhane.

L'iodométhane R.P. est purifié de la façon suivante : on le mélange avec de l'acide sulfurique (trois volumes d'acide normal pour un volume d'eau) ; après brassage, on décante. On chauffe pendant une heure à 60° C avec de la poudre d'argent et quelques petits morceaux de marbre ; on recueille la fraction passant à 45,0 degrés ± 0,1° C sous 760 mm. Il est ensuite conservé en flacons rodés sur poudre d'argent.

Bases thiazoliques.

Les bases thiazoliques ont été distillées sur différentes colonnes à remplissage d'anneaux de pyrex. Le thiazole lui-même a été rectifié à la pression normale sur une colonne spéciale d'environ 70 plateaux théoriques, les alcoyl-2 thiazoles sur des colonnes plus simples.

Quant aux benzothiazoles, ils ont été distillés sous pression réduite de 15 mm de mercure environ avec des colonnes à remplissage d'anneaux de Pyrex.

Dans tous les cas, la fraction recueillie pour les essais cinétiques a été prélevée au palier de distillation dans un intervalle de température de 0,1° C pour les thiazoles et de ± 0,1° C pour les benzothiazoles.

Solvant : acétone.

Nous avons utilisé l'acétone Merck pour analyse et chromatographie (impureté majeure : eau < 0,5 %) sans autre purification, le produit commercial nous ayant paru d'excellente qualité.

IV. **Problème analytique.**

Pour suivre et mesurer les vitesses de réaction, nous avons le choix entre diverses techniques.

Méthodes chimiques.

a) *Méthode de Vohlard :*

Nous avons pensé qu'une des méthodes les plus simples consistait à suivre la réaction par dosages des ions iodures qui apparaissent sous forme d'iodures de thiazolium. L'iodométhane n'étant théoriquement pas solvolysé, nous avons pour cela utilisé la méthode de Charpentier et Vohlard. Les ampoules sont cassées dans une solution de nitrate d'argent alcoolique que nous avons préparée préalablement de titre 0,10 N et en excès par rapport aux ions iodures présents. Nous titrons ensuite rapidement les ions argenteux en excès par le sulfocyanure de potassium en milieu nitrique avec comme indicateur de virage l'alun de fer ammoniacal. Cette méthode nous a permis de suivre nos premières cinétiques, mais nous nous sommes rapidement aperçu qu'elle manquait de précision et qu'il était souhaitable de la remplacer par des méthodes mieux adaptées. Elle a eu cependant le mérite de nous montrer que les solutions d'iodométhane qui semblent présenter toutes les garanties ne sont pas toujours exemptes d'une certaine quantité initiale d'ions iodures, quantité pouvant aller jusqu'à 4 % et qui peut faire apparaître des déviations importantes sur les résultats des premiers dosages.

b) *Dosage de la base :*

H.C. Brown (11) utilise dans ses travaux dans la série pyridine le dosage de la base par l'acide perchlorique anhydre en milieu acétique avec comme indicateur le violet cristal. Nous avons voulu généraliser cette méthode aux bases thiazoliques mais dans ce cas le virage de l'indicateur est beaucoup plus délicat à saisir car il s'effectue avec des variations de couleur, l'indicateur passant successivement du violet au bleu, au vert puis au jaune, sans solution de continuité.

Par analogie avec la pyridine, la couleur verte doit être choisie comme donnant le point d'équivalence. En raison de la difficulté d'appréciation de ce point, nous nous sommes tourné vers des méthodes physiques.

Méthodes physiques.

a) *Méthode photométrique :*

La formation de sels quaternaires est accompagnée par l'apparition d'une coloration jaune orangé s'approfondissant lorsque la réaction se développe. Il nous a semblé qu'une méthode photométrique serait particulièrement bien adaptée à la mesure du degré d'avancement de la réaction. C'est ainsi que nous nous sommes aperçu que le développement de la couleur n'est pas soumis à la loi de Beer. Nous avons d'abord, par spectrophotométrie, déterminé la position exacte de la bande d'absorption qui est située dans le proche ultra-violet, vers 3.650 angströms. Cette bande n'est pas très aiguë et déborde largement dans le visible puisque, pour 4.000 angströms, nous avons encore une densité optique de 0,45. Du point de vue photométrie, nous avons fait nos mesures sur un photomètre Eral, en utilisant un filtre violet, la loi de Beer semble être respectée pour des concentrations inférieures à 1/25, elle ne l'est plus ensuite. C'est ce que montrent les schémas des figures ci-dessous.

Malgré cela, on pouvait penser qu'avec une courbe d'étalonnage, il serait encore possible de suivre la réaction. Ce n'est pas le cas ; en effet, la bande à laquelle on attribue la coloration est une bande de « transfert de charge » pour laquelle le coefficient d'extinction est fortement sensible aux facteurs physiques tels que température, humidité, etc.

Nous avons donc abandonné cette méthode.

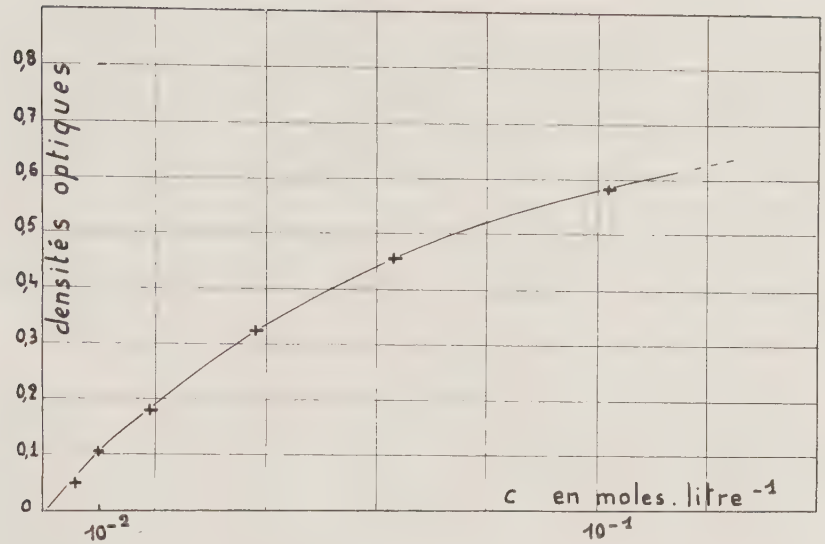


FIG. 7. — La densité optique en ordonnées n'est pas une fonction linéaire de la concentration en iodure de méthyl-3 thiazolium (solution acétonique).

b) *Méthode spectrophotométrique.*

Le spectre ultra-violet des bases thiazoliques présente une bande vers 2.330 angströms, le sel quaternaire une bande vers 2.470 angströms, bandes qui suivent la loi de BEER et qui sont parfaitement séparées. Leur utilisation n'est cependant pas à recommander ; comme l'a constaté H.C. BROWN (18), la densité optique est très sensible aux variations de pH du milieu puisque dans certains cas ces variations sont utilisées pour mesurer le pK_a de ces bases (19). Nos mesures n'étant pas effectuées en milieu tamponné, nous n'avons pas cru devoir retenir cette méthode.

c) *Méthode potentiométrique :*

Méthode point par point.

Après avoir essayé le dosage par l'acide perchlorique anhydre avec un indicateur coloré, nous avons pensé qu'il serait possible d'obtenir un point d'équivalence plus net en utilisant une méthode potentiométrique. Nos premiers essais ont été effectués avec un potentiomètre MÉCI dont la précision sur les mesures de potentiel est de ± 5 mV, soit environ 0,05 unités pH. Nous utilisons une électrode de verre et une électrode de référence au calomel. Afin de ramener les mesures dans le domaine d'utilisation de l'appareil, nous plaçons un élément WESTON et

un potentiomètre nous permettant d'envoyer une contre-tension constante d'environ 500 mV sur le circuit de l'électrode de verre. Ce dispositif expérimental permet de tracer les courbes de titrage donnant les millivolts en fonction du nombre d'équivalents d'acide perchlorique ajouté. Nous construisons ensuite les courbes dérivées premières et secondes pour avoir une meilleure précision sur l'évaluation du point d'équivalence.

Mais en dehors du fait que cette méthode est très longue, elle ne nous permet pas d'améliorer la précision de nos dosages.

Méthode par enregistrement en différentiel.

L'enregistrement graphique nous a permis de résoudre complètement ce problème. Nous utilisons pour cela un potentiographe Metrohm E 336, une électrode combinée verre-calomel et une solution titrante d'acide perchlorique 0,1 à 1 N suivant les dosages. Ce dernier est ajouté par l'intermédiaire d'une burette à piston qui permet d'obtenir un débit constant dans le temps.

Nous traçons deux types de courbes :

a) courbe donnant la variation du potentiel d'électrode en fonction du volume de la solution titrante ajoutée d(E) = f (nombre d'équivalents) ;

b) courbe donnant la variation du potentiel d'électrode en fonction du temps, dite courbe différentielle, donnant dE/dt = f (nombre d'équivalents).

Dans ce cas, le point d'équivalence se traduit sur la courbe par un maximum généralement très net. L'enregistrement peut être pratiqué à différentes vitesses. La variation du potentiel dE au point d'équivalence est toujours la même, mais si l'on augmente la vitesse de titrage, on diminue dt, le terme dE/dt augmente en conséquence et le maximum de la courbe est d'autant plus aigu et élevé.

La vitesse de titrage maximum n'est d'ailleurs pas forcément la mieux adaptée. Il faut arriver en pratique à avoir des maxima assez aigus pour permettre une bonne lecture du point d'équivalence, mais une amplitude comprise entre 5 et 10 cm est largement suffisante. Au delà, il y a déplacement du point d'équivalence, l'appareil n'ayant pas le temps matériel de s'équilibrer. Il faut noter pour un tel dosage l'importance primordiale de l'agitation. L'agitation par barreau magnétique

est indispensable, il ne faut pas changer de type de barreau, le rhéostat déterminant la vitesse d'agitation doit avoir toujours le même réglage. La position géométrique du styligoutte amenant la solution titrante doit être parfaitement déterminée et fixe par rapport à l'électrode de lecture.

Toutes ces précautions étant prises, la méthode donne d'excellents résultats avec une très bonne reproductibilité. C'est ce que montre la figure suivante.

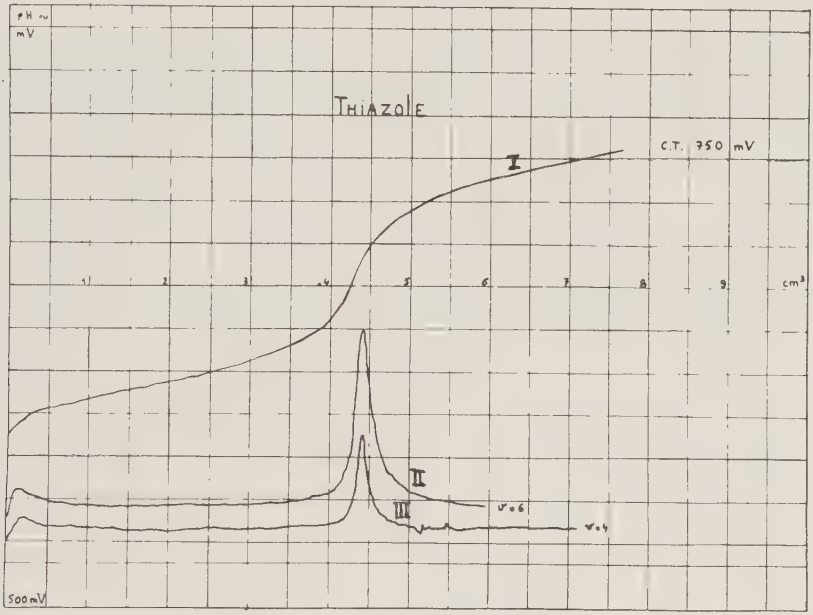


FIG. 8. — En abscisses est porté le nombre de cm^3 de la solution titrante d'acide perchlorique. En ordonnées figure le pH (ou les millivolts) correspondant. La totalité de l'échelle des millivolts mV correspond à 500 mV. La courbe I est la courbe de titrage direct du thiazole par l'acide perchlorique. Les courbes II et III sont des enregistrements en différentiel, c'est-à-dire qu'en ordonnées figurent les variations du potentiel ou plus exactement de la quantité dE/dt. Le maximum de ces courbes correspond au point d'équivalence, donc au point d'inflexion de l'enregistrement direct I.

L'abréviation C.T. = 750 mV indique qu'il y a une contre-tension de 750 mV portée sur le circuit de l'électrode de lecture.

Cette figure montre :

1) L'intérêt de l'enregistrement différentiel pour la détermination exacte du point d'équivalence.

2) La reproductibilité des résultats prouvée par l'exacte superposition des abscisses des maxima des courbes II et III.

3) L'influence de la vitesse de titrage : l'augmentation de cette vitesse a pour effet de diminuer le terme dt, donc d'augmenter la valeur du terme dE/dt.

Le fait que le violet cristal ne donne pas de bons résultats en série thiazolique doit être certainement rattaché au fait que les thiazoles sont des bases plus faibles que les pyridines, les pK_a sont de l'ordre de 2 à 3, contre 4 à 5 pour les pyridines. L'enregistrement direct montre clairement la raison pour laquelle le virage de l'indicateur est progressif.

L'emploi de l'enregistrement en différentiel semble donc bien être la méthode de choix en série thiazolique.

Précision de la méthode.

L'étalonnage de la solution d'acide perchlorique doit être fait avec une grande précision en utilisant une solution de phtalate acide de potassium préparée par pesée. Dans ce cas, l'indicateur au violet cristal est d'une grande précision. Les burettes à piston de 10 cm³ que nous utilisons sont garanties pour donner une précision de 1/100 de cm³ mais nous ne pouvons considérer avoir une précision identique sur la lecture de la position du maximum. Nous pensons cependant pouvoir déterminer son abscisse à ± 1/20 de cm³, ce qui nous permet d'atteindre sur la normalité une précision de l'ordre de 1 %.

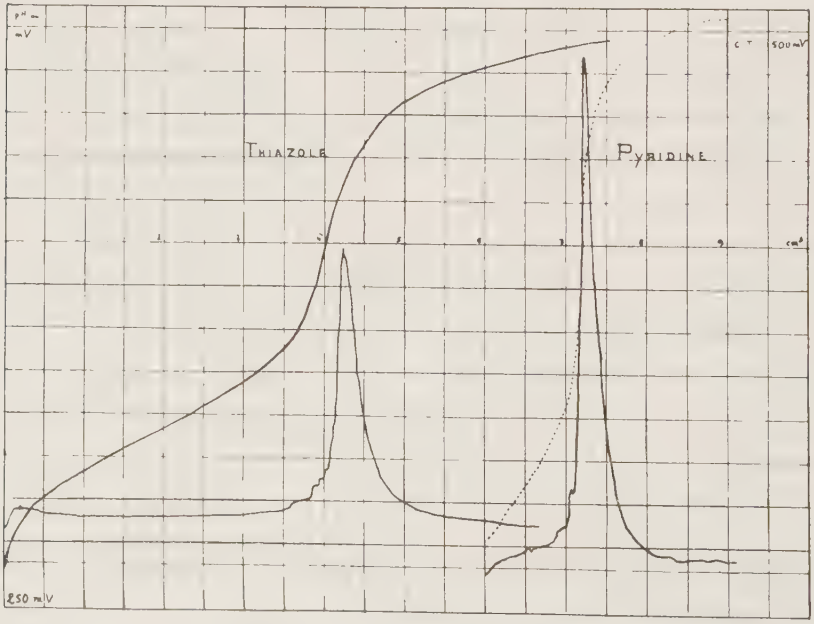


FIG. 9. — On se reportera à la légende de la figure 8 pour connaître la signification des diverses indications portées sur le graphique.
Cette figure montre que dans des conditions de titrage identiques le maximum correspondant au terme dE/dt est beaucoup plus accentué dans le cas de la pyridine (pK_a = 5,17) que dans celui du thiazole (pK = 2,58).

Extension de la méthode.

Ce titrage a été mis au point sur des solutions acétoniques de thiazole non substitué. Il nous a semblé intéressant de l'étendre à d'autres dérivés thiazoliques et par la suite d'étudier la validité de la méthode en fonction de la nature du solvant. En effet, Fritz (20) classe en particulier les benzothiazoles comme non titrables par la méthode à l'acide perchlorique acétique avec indicateur coloré.

L'utilisation du procédé expérimental précédemment décrit permet d'obtenir à ce sujet des résultats valables pour le benzothiazole et ses dérivés alcoylés en 2 à condition toutefois de titrer par un acide perchlorique environ cinq fois plus concentré que la solution de base à doser.

La méthode est également valable pour les thiazoles halogéno-substitués.

Nous avons opéré dans divers solvants, les courbes enregistrées montrent que certains sont plus favorables, ce sont dans l'ordre : nitrométhane > nitrobenzène > acétone > isobutanol > propanol > éthanol, absolus.

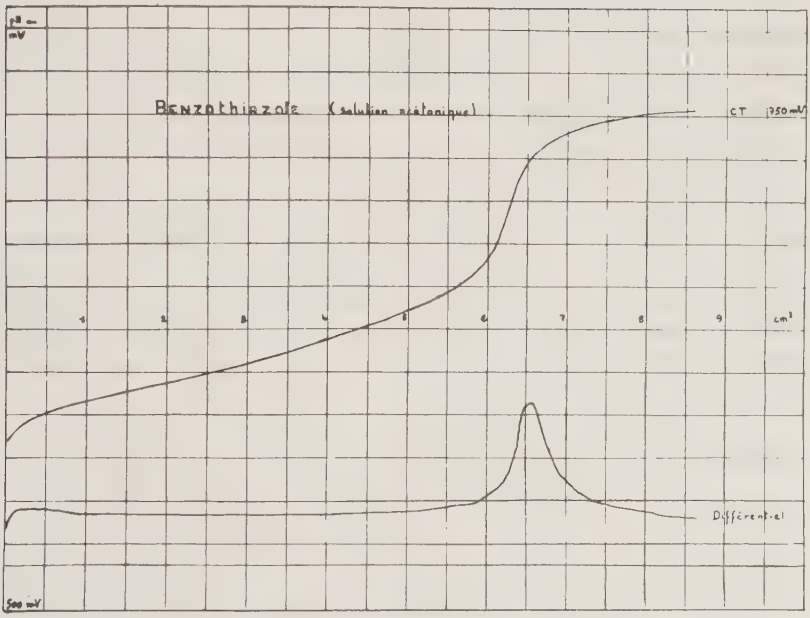


Fig. 10. — On se rapportera à la figure 8.
Cette figure montre que dans le cas du benzothiazole, base encore plus faible que le thiazole, le titrage en différentiel est encore possible. La position du point d'équivalence est cependant déterminée avec moins de précision.

Il semble que l'on doive utiliser de préférence les solvants non aqueux à constante diélectrique élevée, le nitrométhane étant à ce point de vue très bien adapté.

Très récemment, KRESHKOV (21) conseille d'effectuer le titrage de ces bases faibles en milieu méthyl-éthyl-cétone.

NOTE SUR LA PRÉPARATION DES DIVERSES SOLUTIONS ANALYTIQUES

Préparation de la solution alcoolique nitrate d'argent N/10

Mode opératoire : 17 g environ de nitrate d'argent pour analyse sont placés dans 1.000 cm^3 d'alcool éthylique à 95 % et mis à reflux pendant quatre heures. Le nitrate d'argent se dissout assez rapidement et on observe l'apparition d'argent réduit à l'état finement divisé. On conserve la solution pendant deux jours, elle est décantée et stockée dans un flacon rodé, brun foncé, ces solutions alcooliques récemment préparées donnent des résultats en iodure d'argent qui sont erronés. En vieillissant une semaine environ, la solution est prête à l'usage. Cependant, même après ce vieillissement on devra faire une correction de 0,025 mg/l de nitrate d'argent pour compenser une précipitation incomplète. Cette solution peut être conservée six mois environ ; au delà de cette limite et compte tenu de la correction des 0,025 mg/l, on trouve des valeurs en iodure d'argent trop faibles de 1 à 2 %.

Préparation des solutions standard d'acide perchlorique

158 g d'anhydride acétique sont placés dans un ballon de 500 ml à trois cols, sur lequel on adapte un agitateur mécanique, un thermomètre et une ampoule à brome. On refroidit dans un bain de glace. On ajoute goutte à goutte 69 g d'acide perchlorique à 60 %, de telle sorte que la température du ballon ne s'élève jamais au-dessus de 25° C.

La solution prend une couleur jaune. On ajoute ensuite de l'acide acétique glacial jusqu'à ce que la solution soit à la concentration désirée.

Titrage de l'acide perchlorique

L'acide perchlorique en solution acétique peut être titré de différentes manières, soit avec du bicarbonate de sodium, soit avec de la pyridine, soit enfin avec du phtalate acide de potassium. C'est ce dernier procédé que nous avons choisi.

Pour tenir compte de l'effet de l'indicateur, en l'occurrence le violet de méthyle, on fera toujours un « blanc ».

L'acide acétique glacial ayant un coefficient de dilatation assez élevé, la normalité de la solution acétique d'acide perchlorique varie d'une manière appréciable avec la température. Si on suppose que sa dilatation suit une loi linéaire, on peut utiliser pour la correction de la normalité la formule proposée par R. Herd (22).

$$N_1 = N_0/1 + 0{,}001\ (T_1 - T_0)$$

En utilisant des burettes au centième de cm³ pour titrer notre acide perchlorique, nous commettons une erreur de 5/1.000 sur le titre. On voit donc qu'il sera nécessaire de tenir compte de la formule de Herd lorsque $T_1 - T_0$ sera supérieur à 5° C en valeur absolue, T_0 étant la température à laquelle on a effectué le titrage de l'acide perchlorique, T_1 étant celle à laquelle on effectue le nouveau dosage.

Préparation de l'indicateur

0,2 g de cristal violet sont dissous dans 100 cm³ d'acide acétique glacial. Pour nos titrages, 4 gouttes d'indicateur suffisent.

UTILISATION DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES AUX CALCULS DES CONSTANTES THERMODYNAMIQUES

La genèse des théories cinétiques actuelles est assez difficile à suivre. Les premiers travaux datent de Van't Hoff en 1884 (études de dynamique chimique) et l'on peut dire que la théorie d'Arrhenius découle en première approximation de la formule de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{A}{T^2} + B \qquad (1)$$

où K représente une constante d'équilibre, A et B des constantes indépendantes de la température et T la température absolue.

I. - Théorie d'Arrhenius (1899)

Si l'on développe en série l'équation *(1)* et que l'on ne retienne que le premier terme du développement, on obtient :

$$\ln K = \frac{a}{T} + \ln A \qquad (2)$$

Si l'on pose a = — E/R, on obtient après intégration par rapport à T :

$$K = A \exp. (— E/RT) \qquad (3)$$

Dans cette équation qui est la forme classique de l'équation d'Arrhenius, E représente une énergie d'activation et R la constante des gaz parfaits. Notons ici que dans l'équation *(1)* K représente une constante d'équilibre ; or dans l'équation *(3)* K représente une constante de vitesse (que l'on a l'habitude de noter par la lettre k). Pour justifier cette transformation, Van't Hoff considère que K peut être représenté par le quotient $k_{1,2}/k_{2,1}$ des constantes de vitesse d'une réaction réversible :

$$\frac{d}{dT} \ln K = \frac{d}{dT} (\ln k_{1,2} — \ln k_{2,1}) = — \frac{E}{RT^2} \qquad (4)$$

Cette formule est symétrique en $k_{1,2}$ et $k_{2,1}$. Il propose alors de regarder K comme la différence de deux termes du même type.

Le point important de la théorie est qu'Arrhenius postule que tous les chocs entre molécules ne sont pas efficaces, c'est-à-dire ne conduisent pas forcément au produit de la réaction. Pour qu'un choc soit efficace, il faut que les molécules entrant en contact possèdent un excédent d'énergie, elles doivent être « activées ». L'idée d'une activation préalable et nécessaire des molécules est une idée qui s'est imposée à la suite de calculs basés sur les résultats expérimentaux. On constate en effet que si tous les chocs sont efficaces, les réactions en phase gazeuse devraient être pratiquement instantanées, ce qui est contraire à l'expérience.

Une difficulté majeure subsiste cependant qui est d'établir la provenance de cette énergie d'activation. A l'heure actuelle, on pense qu'elle provient d'un échange d'énergie entre molécules rentrant en collision. C'est ainsi que l'on sait, d'après la mécanique statistique, que les vitesses et énergies des molécules se répartissent suivant une loi de distribution connue sous le nom de loi de Maxwell-Boltzmann. Les molécules d'un gaz n'ont donc pas toutes la même énergie, une petite fraction a des énergies bien supérieures à la moyenne. C'est seulement les molécules qui possèdent un certain excédent d'énergie qui sont capables de réagir. L'importance de cette énergie excédentaire dépend de la nature de la réaction, ainsi le nombre de molécules « activées » varie d'une réaction à l'autre. La probabilité pour qu'une molécule possède un excès d'énergie E à la température

T est fonction du facteur exponentiel exp. (— E/RT) de la théorie de Boltzmann (23). A est ce qu'on appelle le facteur de fréquence, il représente la fréquence des chocs entre deux molécules, sans tenir compte si ces molécules possèdent l'énergie suffisante pour réagir. On conçoit alors que le produit A . exp. (— E/RT) par un choix convenable des unités puisse s'identifier avec la vitesse spécifique de la réaction. On a :

$$k = A \cdot \exp. (- E/RT) \qquad (5)$$

où A est constant et indépendant de T.

On retrouve ainsi par une voie différente l'équation *(3)* déduite de la formule de Van't Hoff.

II. - **Théorie du complexe activé (Eyring)**

Il est évident qu'une théorie complète des vitesses de réaction exige l'interprétation des quantités A et E. D'après Eyring (24), lorsque deux molécules activées se rencontrent, elles forment d'abord un édifice qu'on appelle « complexe activé » et qui se décompose ensuite pour donner les produits de la réaction. Ce stade intermédiaire s'appelle l'état de transition. Considérons le schéma suivant :

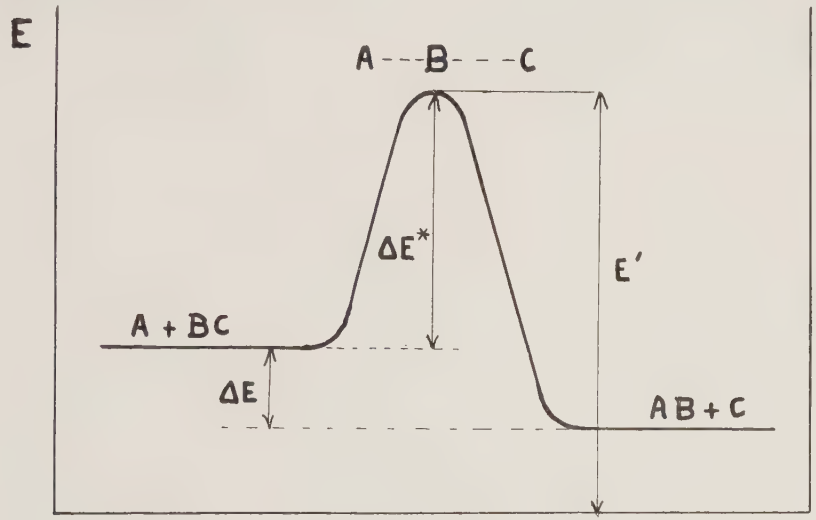


Fig. 11. — Variation de l'énergie potentielle au cours d'une réaction.

et la réaction : A + BC → AB + C.

L'atome A s'approche progressivement de la molécule diatomique BC. Tant que les corps réagissants sont relativement

éloignés, l'énergie potentielle du système est constante, mais lorsque l'atome A se rapproche de BC il effectue un travail et de ce fait, l'énergie potentielle de l'ensemble (A + BC) augmente et ceci jusqu'à atteindre un maximum. Lorsque ce maximum est atteint, on attribue à l'ensemble molécule diatomique et atome la formule A - - - B - - - C qui signifie qu'arrivé à ce stade A peut s'unir à B pour donner AB + C ou que B peut rester attaché à C comme dans l'état initial. C'est cet état qui correspond à l'état de transition. Sur notre schéma, ΔE représente la chaleur de réaction (la réaction étant ici exothermique). E ou ΔE^* est l'énergie d'activation, c'est la différence d'énergie entre le complexe activé et A + BC. Quant à E', c'est l'énergie d'activation de la réaction inverse permettant de passer de AB + C au complexe activé.

A la suite de développements apportés depuis 1935 par H. Eyring lui-même et du fait de certaines modifications, on peut calculer la vitesse d'une réaction chimique à partir de simples données physiques telles que les dimensions moléculaires, masse, fréquence de vibration, etc. de molécules réagissantes (25). Avant que deux (ou plusieurs) molécules activées réagissent, il faut, primo, qu'elles se rencontrent et forment le complexe activé, secondo, que ce dernier se décompose dans le sens de la réaction. Le problème est de calculer la fréquence avec laquelle a lieu cette décomposition.

Pour cela, reconsidérons l'équation :

$$AB + C \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} A - - - B - - - C \overset{k_3}{\rightarrow} A + BC$$

La première partie étant le passage de l'état initial à l'état activé, cet état correspond au maximum de la barrière énergétique. Cette première transformation, qui correspond à la partie ascendante de la courbe d'énergie potentielle est considérée comme un *équilibre thermodynamique* et affectée d'une constante d'équilibre $K = k_1/k_2$, cette dernière est donc reliée à l'enthalpie libre d'activation par l'équation :

$$\Delta F^* = - RT \ln K^* \qquad (6)$$

Le signe * indiquant qu'il s'agit d'une fonction se rapportant au passage de l'état initial à l'état de transition. Pour cet équilibre, on calcule : ΔH^*, ΔS^*, qui sont respectivement les enthalpies et entropies d'activation.

La seconde partie est le passage de l'état de transition à

l'état final qui s'effectue avec une vitesse spécifique k_3, constante quelle que soit la réaction considérée, et qui a été calculée au moyen des données de la mécanique statistique :

$$k_3 = RT/Nh$$

avec N nombre d'Avogadro,

h constante de Planck,

T température mesurée en degrés Kelvin,

R constante des gaz parfaits.

Le terme R/N est appelé constante de Boltzmann et représenté par la lettre K.

La vitesse globale de la réaction est alors donnée par :

$$k = K^* k_3 = k_1 k_3 / k_2$$

d'où :

$$k = (KT/h)\ K^* \qquad (7)$$

Or :

$$\ln K^* = -\Delta F^*/RT = -\Delta H^*/RT + \Delta S^*/R \qquad (8)$$

$$K^* = \exp(-\Delta H^*/RT) \exp(\Delta S^*/R) \qquad (9)$$

$$k = (kT/h) \exp(-\Delta H^*/RT) \exp(\Delta S^*/R) \qquad (10)$$

La comparaison entre l'équation d'Arrhenius et celle de l'état de transition montre que la première de ces théories est une approximation dans le sens qu'elle représente par le paramètre A une quantité qui dépend en fait de la température. Il faut remarquer qu'en général cette quantité varie peu avec T, relativement au facteur exp (— E/RT). C'est pour cela que l'on peut en première approximation considérer l'énergie d'activation d'Arrhenius E, comme égale à l'énergie d'activation ΔE^* de la théorie du complexe activé.

Conduite des calculs des diverses fonctions thermodynamiques.

Nous donnons en résumé les formules utilisées pour le calcul des principales fonctions, à savoir : E énergie d'activation, A facteur de fréquence, ΔH^* enthalpie d'activation, ΔS^* entropie d'activation. Nous avons dans ces formules introduit toutes les transformations numériques qui s'imposent dans le calcul pratique.

Calcul de l'énergie d'activation.

Il se déduit de l'équation d'Arrhenius *(3)*, d'où :

$$E = R\,(T_1T_2/T_2 - T_1)\,\ln k_2/k_1 \qquad (11)$$

avec R = 1,9865 cal . degré$^{-1}$. mole^{-1} . (à 15° C).

Et en tenant compte de la correspondance entre logarithmes népériens et logarithmes décimaux :

$$E = 4{,}575\,(T_1T_2/T_2 - T_1)\,\log k_2/k_1 \qquad (12)$$

Calcul du logarithme du facteur de fréquence.

Pour obtenir log A, il suffit de prendre le logarithme de l'équation *(3)* : $\ln k = \ln A - E/RT$,

soit $$\log A = \log k + E/4{,}575\,T \qquad (13)$$

Calcul de l'enthalpie d'activation.

Différencions l'équation *(10)*, on obtient :

$$d(\ln k)/dT = 1/T + \Delta H^*/RT^2 \qquad (14)$$

et comparons avec la forme différenciée de l'équation d'Arrhenius :

$$d(\ln k)/dT = E/RT^2$$

nous obtenons :

$$\Delta H^* = E - RT \text{ en kilocalories . mole}^{-1} \qquad (15)$$

Calcul de l'entropie d'activation.

Prenons le logarithme de l'équation *(10)* :

$$\ln k = \ln kT/h - \Delta H^*/RT + \Delta S^*/R \qquad (16)$$

d'où : $$\Delta S^* = R \ln k - R \ln kT/h + \Delta H^*/kT$$

or $$R \ln k = R \ln A - E/T$$

enfin $$\Delta H^* = E - RT$$

On en déduit :

$$\Delta S^* = R \ln A - R \ln kT/h - R$$

$$\Delta S^* = R\,(\ln A - \ln kT/h - 1)$$

où k constante de Boltzmann vaut $1{,}38.10^{-16}$ erg.degré$^{-1}$.mole^{-1}

h constante de Planck vaut $6{,}57.10^{-27}$ erg.s^{-1}.mole^{-1}

ce qui donne à 25° C, soit 298° Kelvin :

$$\Delta S^* = 4{,}58\,(\log A - 13{,}23) \qquad (18)$$

si le temps est exprimé en secondes, ΔS^* est alors exprimé en calories.degré$^{-1}$.mole^{-1} ou unité entropie.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Réaction des alcoyl-2 thiazoles avec l'iodométhane

Nous donnons, dans le tableau ci-après, nos résultats expérimentaux. La première et la seconde colonnes représentent les valeurs des constantes de vitesse mesurées à 40° et 60° C et exprimées en seconde^{-1}.mole^{-1}. La troisième colonne donne la valeur de la constante de vitesse à 25° C calculée à partir de la relation qui donne ΔH^* et ΔS^*. Nous donnons dans les colonnes suivantes (valeurs calculées à partir des constantes de vitesse à 40° et 60° C) le logarithme décimal du facteur de fréquence A, l'énergie d'activation ΔE^*, l'enthalpie d'activation ΔH^* en kilocalories et l'entropie d'activation ΔS^* en calories par degré (ou unité entropie).

	$k_{40}.10^6$	$k_{60}.10^6$	$k_{25}.10^6$	log A	ΔE^*	ΔH^*	$-\Delta S^*$
Thiazole	15,8	59,0	5,25	5,7	13,6	13,0	34,6
Me-2	13,3	55,2	4,04	6,5	14,8	14,2	30,7
Et-2	11,4	45,2	3,60	6,1	14,3	13,6	32,8
i Pr-2	8 5	35,6	2,56	6,3	14,8	14,2	38,8
t Bu-2	3,2	11,7	1,08	4,7	13,3	12,6	40,9

Solvant : acétone.

Pour la commodité de la discussion, nous séparerons les effets consécutifs à l'introduction d'un substituant dans la molécule en trois catégories :

a) Effets polaires inductifs ;

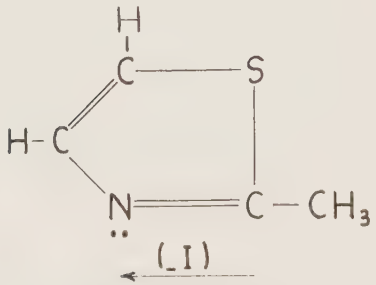
b) Effets polaires de conjugaison ;

c) Effets stériques.

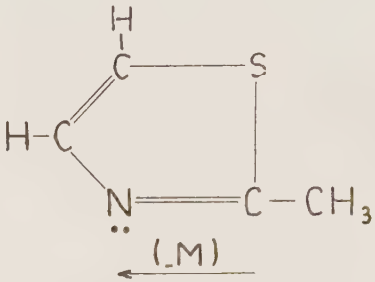
EFFETS POLAIRES INDUCTIFS ET DE CONJUGAISON

Les substituants alcoyls ont des effets polaires favorables à la réaction, mais l'importance de ces effets est sensiblement constante dans la série méthyl, éthyl, iso-propyl, tertio-butyl.

Nous pouvons les représenter schématiquement de la façon suivante :



Effet polaire inductif



Effet de conjugaison

Les lettres M et I désignant conventionnellement les effets de conjugaison et les effets inductifs, comme le fait C.K. Ingold (13).

Il n'est pas utile dans notre cas de chercher à séparer les effets polaires inductifs des effets de conjugaison ; ils sont en principe de même sens, et la résultante de ces deux effets est favorable à la réaction. Pour plus de précision, nous mesurerons ces effets par les valeurs des constantes de L.P. Hammett et de R.W. Taft (26).

Substituant	σ^*_I	σ_M	σ_P
Méthyl	— 0,046	— 0,102	— 0,15
Ethyl	— 0,055	— 0.094	— 0,15
Isopropyl	— 0.064	— 0,086	— 0,15
Tertio-butyl	— 0,074	— 0,078	— 0,15

Note sur la signification des constantes d'effets polaires.

Il existe actuellement un grand nombre de constantes désignant les divers effets polaires. Afin de permettre des comparaisons éventuelles avec d'autres travaux de recherches, nous donnons ici une liste des principales constantes utilisées et leur signification :

σ ou σ_p = Constantes d'effets polaires globaux définies par L.P. Hammett (42) à partir des constantes d'ionisation des acides benzoïques para substitués.

σ_m = Constantes d'effets polaires globaux définies par L.P. Hammett à partir des constantes d'ionisation des acides benzoïques méta substitués. La différence $\sigma_p - \sigma_m$ est une mesure approximative des effets polaires de résonance.

σ' = Constantes d'effets polaires inductifs définies par Roberts et Moreland (43) dans le cas des acides bicyclo-2,2,2 octane carboxyliques, substitués en 4.

σ^* = Constantes d'effets polaires inductifs définies par R.W. Taft (26) à partir des constantes de vitesse d'hydrolyse des esters RCOOR'. $\sigma^* = 1/2{,}48\ [\log (k/k_0)_B - \log (k/k_0)_A]$ k et k_0 sont les constantes de vitesse relatives aux dérivés substitués et non substitués. Les indices B et A indiquent que l'hydrolyse a lieu en milieu basique (B) ou en milieu acide (A). Le facteur 1/2,48 est introduit dans le but de faire coïncider les valeurs des effets polaires obtenus de cette façon et ceux obtenus directement par l'équation d'Hammett. On a de plus la relation : $\sigma' = 0{,}45\ \sigma^*$.

σ_I = Constantes d'effets polaires inductifs définies par R.W. Taft (44). $\sigma_I = 0{,}45\ \sigma^*$ en se référant au substituant méthyl pour lequel on prend : $\sigma^* = 0$. On a aussi la relation : $\sigma_I = \sigma'$.

σ_M = Constantes d'effets polaires de conjugaison définies par R.W. Taft et I.C. Lewis (45) par deux voies différentes, une des plus simples étant de poser : $\sigma_M = \sigma - \sigma_I$

Effets stériques

La position 2 étant très voisine du centre de la réaction, on peut s'attendre à voir se manifester l'influence de l'encombrement stérique des substituants. Cet encombrement croît dans la série méthyl, éthyl, isopropyl et tertio-butyl. Nous pouvons ici encore l'évaluer numériquement, grâce aux valeurs E_s définies par R.W. Taft (26). Il pose par définition que :

$$\text{Log } (k/k_0) = E_s$$

k est la constante de vitesse d'hydrolyse des benzoates ortho-substitués.

k_0 la constante relative au dérivé non substitué pour lesquels :

— il n'y a pas de possibilité de transconjugaison entre le groupement fonctionnel et le substituant ;

— les effets polaires inductifs n'entrent pas en ligne de compte, ou sont négligeables vis-à-vis des effets stériques.

Substituants	E_s
Méthyl	0
Ethyl	— 0,07
Isopropyl	— 0,47
Tertio-butyl	— 0,55

Les effets stériques se manifesteront donc essentiellement pour les substituants isopropyl et tertio-butyl. Ils auront manifestement un effet retardateur sur la réaction. Pour nous faire une idée plus imagée et représentative de cet encombrement, nous avons tracé à titre indicatif le diagramme d'encombrement spatial autour de l'atome d'azote en utilisant les rayons de Van der Waals de l'hydrogène (1,2 angströms) et du méthyl (2,0 angströms) et les distances interatomiques probables du cycle.

Pour le tertio-butyl-2 thiazole, seule une représentation spatiale peut donner une idée de l'importance de cet encombrement.

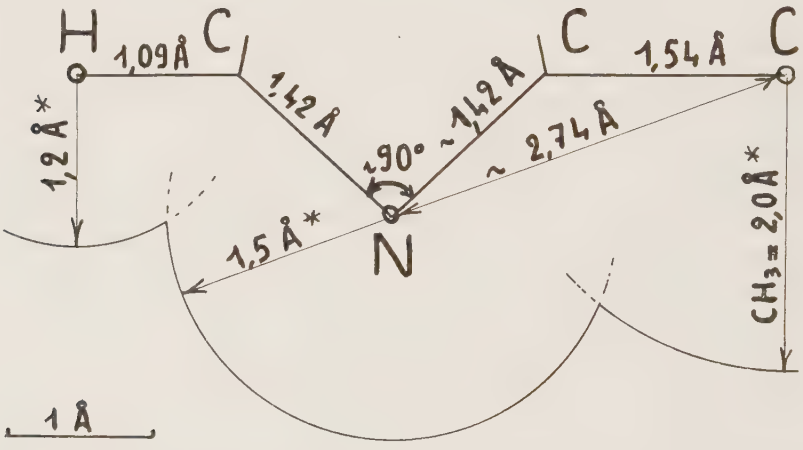


Fig. 12. — (*) Rayon de Van der Waals. Encombrement autour de l'atome d'azote dans le cas du méthyl-2 thiazole.

En résumé, nous voyons apparaître deux types d'effets : les effets polaires accélérateurs et les effets stériques retardateurs.

L'examen de nos résultats montre que pour la position 2, ce sont les effets stériques qui manifestement sont les plus

importants, puisque l'on passe d'une constante de vitesse égale à $59{,}0.10^{-6}$ ($mole^{-1}.s^{-1}$) pour le thiazole à $3{,}2.10^{-6}$ pour le tertio-butyl-2 thiazole.

Une conséquence de ce fait est que la réaction n'est pas isentropique puisque nous observons entre le thiazole et le tertio-butyl-2 thiazole une différence d'environ 5 unités d'entropie. Cette variation est comparable à celle qu'observe H.C. Brown dans la série des alcoyl-2 pyridines (11).

Par contre, M. Poite observe que la substitution en position 5 du cycle thiazolique conduit à une réaction isentropique ; dans ce cas, les effets polaires priment sur les effets stériques (27).

Reprenons l'équation :

$$k = (kT/h) \cdot \exp(-\Delta H^*/RT) \cdot \exp(\Delta S^*/R)$$

Le terme $\exp(\Delta S^*/R)$ n'étant pas constant, il nous devient impossible de relier les valeurs de k à celles de ΔH^* (ou ΔE^* puisque $\Delta H^* = \Delta E^* - RT$). Or, les effets polaires ont justement des influences sur les valeurs de l'énergie d'activation, c'est-à-dire que dans notre cas il nous est impossible d'établir une corrélation entre l'énergie d'activation et les constantes d'effets polaires précédemment définies.

Réaction des alcoyl-2 benzothiazoles avec l'iodométhane

Les vitesses de réaction dans le cas des benzothiazoles sont fortement diminuées par rapport à celles des thiazoles correspondants. Ce fait peut s'expliquer en considérant l'encombrement supplémentaire apporté par la fixation d'un cycle benzénique en 4,5 sur le cycle thiazolique. Cependant, les effets dus à l'introduction de substituants en position 2 du cycle benzothiazole sont comparables à ceux précédemment observés avec les thiazoles. C'est ce que montrent les résultats résumés dans le tableau ci-dessous.

	$k_{40}.10^6$	$k_{60}.10^6$	$k_{25}.10^6$	log A	ΔE^*	ΔH^*	$-\Delta S^*$
Benzothiazole ..	3,1	10,5	1,11	4,3	13,6	12,0	45
Me-2	2,3	8,5	0,77	4,8	13,6	13,0	46
Et-2	2,0	7,1	0,69	4,4	13,1	12,5	45
i Pr-2	1,5	4,7	0,58	3,2	11,7	11,1	49
t Bu-2	0,5	0,9	0,32	— 1,7	6,0	5,4	70

Solvant : acétone.

Comparaison des effets stériques en série thiazolique et en série benzothiazolique

On peut montrer que les effets stériques dans les deux séries étudiées sont comparables. Si on désigne par k les constantes de vitesse relatives aux dérivés substitués (éthyl, isopropyl, tertio-butyl) et par k_0 la constante de vitesse pour le dérivé méthyl, on obtient une relation sensiblement linéaire du type :

$$\log k/k_0 = a + \delta E_s$$

Dans cette formule E_s désigne les constantes d'effets stériques précédemment définies, a et δ des constantes de la réaction rapportées à la température à laquelle sont mesurées les constantes de vitesse. On obtient alors pour les alcoyl-2 thiazoles à 40° C :

$$\log k/k_0 = - 0{,}08 + 0{,}40\ E_s$$

et pour les alcoyl-2 benzothiazoles :

$$\log k/k_0 = - 0{,}13 + 0{,}43\ E_s$$

Le fait que les pentes de ces droites soient très voisines confirme notre hypothèse suivant laquelle les effets stériques jouent ici un rôle prépondérant. Dans le cadre de cette hypothèse, nous pouvons également mettre en évidence l'effet stérique du cycle benzénique des benzothiazoles. Le rapport $\log k_{bt}/k_t$ relatif aux constantes de vitesse des couples d'homologues alcoyl-2 benzothiazoles et alcoyl-2 thiazoles est approximativement constant dans la série des substituants étudiés et a pour valeur moyenne — 0,76. Cette constante représente en première approximation la contribution stérique du groupement benzénique en position 4,5 sur le cycle thiazolique. Elle est du même ordre de grandeur que la contribution δE_s d'un substituant tertio-butyl fixé en position 2.

Comparaison des effets stériques pour les alcoyl-2 pyridines, alcoyl-2 thiazoles, alcoyl-2 benzothiazoles et alcoyl-4 thiazoles

Les constantes d'effets stériques E_s définies par R.W. Taft peuvent servir pour mesurer la sensibilité δ d'une réaction aux actions stériques dans l'hypothèse où les effets polaires de ces séries de réactions sont négligeables, ce qui se produit dans deux cas :

— lorsque ϱ qui mesure la sensibilité d'une réaction aux effets polaires est à peu près nul ;

— lorsque σ qui mesure l'effet polaire lui-même est à peu près nul.

Nous avons donc calculé les valeurs de δ dans le cas de ces quatre séries en excluant toutefois de ces calculs le premier terme de chaque série, c'est-à-dire la base non substituée.

Les valeurs de δ déduites de :

$$\delta = \vartheta \ (\log \ k/k_0)/\vartheta E_s$$

sont calculées à partir des constantes de vitesse à 25° C.

Séries	Solvant	$\delta_{25°}$
Alcoyl-2 benzothiazoles (A)	acétone	0,25
Alcoyl-2 thiazoles (B)	acétone	0,30
Alcoyl-4 thiazoles (C)	nitrobenzène	1.25
Alcoyl-2 pyridines+ (D)	nitrobenzène	2.2

calculé d'après des résultats de H.C. Brown (11).

Ces résultats conduisent à un certain nombre de conclusions importantes :

1° Les alcoyl-2 benzothiazoles et alcoyl-2 thiazoles ont une sensibilité tout à fait comparable vis-à-vis des effets stériques.

2° Les positions ortho en 2 ou 4 sur le cycle thiazolique ne sont pas équivalentes du point de vue encombrement. La position 4 est plus sensible à ces effets que la position 2, ce qui semble montrer une dissymétrie de la molécule par rapport à l'atome d'azote.

3° Les alcoyl-2 pyridines sont également beaucoup plus sensibles aux effets stériques que les alcoyl-2 thiazoles.

C'est ce que montre la figure ci-après.

Ces faits ne peuvent s'interpréter qu'en faisant intervenir les structures géométriques des cycles. Les angles C — N—C pour la pyridine et le thiazole doivent être différents, l'angle de valence étant plus faible dans le thiazole, le substituant R est éloigné du groupe - CH_3 appartenant à l'halogénure d'alcoyle.

Il est plus difficile d'expliquer la moindre sensibilité aux effets stériques de la position 2 par rapport à la position 4, les

longueurs des liaisons étant probablement équivalentes ; nous pensons que ce fait est explicable par l'action d'effets électriques transmis par l'intermédiaire du solvant. Il serait à ce point de vue intéressant de comparer les cinétiques de réaction des alcoyl-2 et des alcoyl-4 thiazoles dans deux solvants différents : un solvant peu polaire comme le butanol, l'autre au contraire plus polaire comme le nitrométhane. Si notre hypothèse se vérifie, les valeurs de δ pour chacune de ces séries devraient être beaucoup plus proches dans le butanol que dans le nitrométhane.

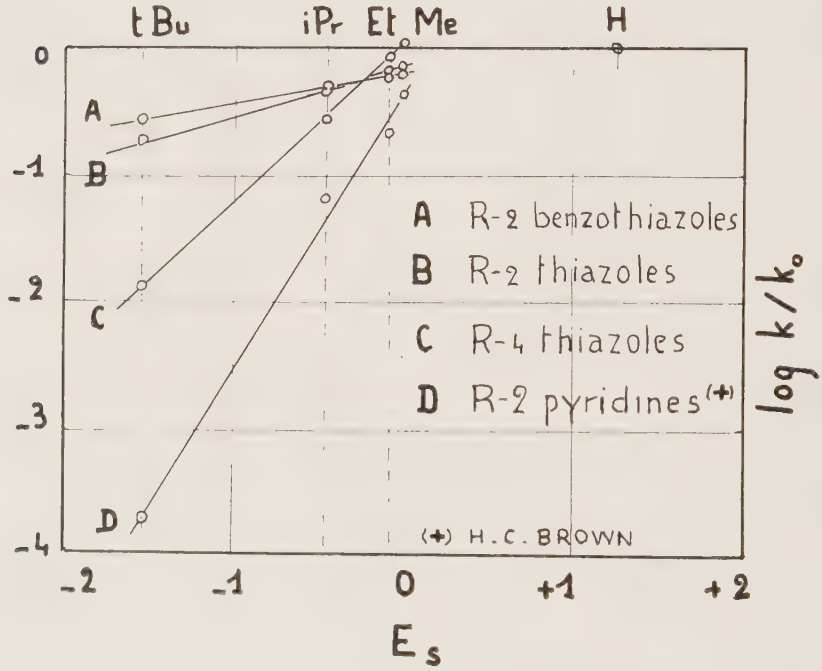


Fig. 13. — La sensibilité de la réaction de quaternisation est mesurée par la pente δ des courbes $\log k/k_o = f(E_s)$.

DEUXIEME PARTIE

ÉTUDE DU SOLVANT

Après avoir réalisé un certain nombre de mesures de vitesse de réactions dans l'acétone, nous nous sommes aperçu que ce n'était pas un solvant idéal, et ceci pour plusieurs raisons. Une des plus importantes est que l'acétone n'est pas un bon solvant des sels quaternaires qui se forment, ce qui a pour conséquence de provoquer une cristallisation dans le milieu réactionnel. Cette cristallisation se produit au bout de laps de temps variables correspondant en moyenne à des rendements de l'ordre de 30 % en sel. La cristallisation ne semble pas apporter des modifications importantes à la cinétique, néanmoins il semble qu'après l'apparition des premiers cristaux, la réaction soit légèrement catalysée. Un autre inconvénient est que la vitesse de réaction n'est pas très élevée surtout lorsqu'on étudie des corps relativement encombrés comme le tertio-butyl-2 benzothiazole. En effet, il faut attendre quatre jours à 40 degrés avec une concentration des réactifs égale à 0,25 N pour avoir un rendement de 4 %.

I. - But poursuivi

En entreprenant l'étude des propriétés du solvant vis-à-vis de ce type de réaction, nous poursuivons essentiellement deux buts :

1) Il nous fallait trouver un solvant ne réagissant avec aucun des éléments de la réaction qui soit aussi un bon solvant pour le sel quaternaire se formant. De plus, il fallait que les vitesses de réaction soient élevées afin de réduire le temps nécessaire à l'expérimentation.

2) Nous désirions préparer une certaine quantité de sels quaternaires, pour pouvoir ensuite réaliser l'étude physico-chimique de ces corps dont un certain nombre n'est pas encore décrit dans la littérature. Or nos premiers essais de synthèse qui ont porté sur l'isopropyl-2 benzothiazole et l'iodure de méthyle sans solvant avaient échoué.

II. - **Choix des solvants**

Comme nous l'avons déjà signalé, ce type de réaction est favorisé par l'emploi de solvants « polaires ». Nous avons tout d'abord pris pour mesurer la polarité du solvant la valeur de la constante diélectrique s'y rapportant. C'est ainsi que nous avons arrêté notre choix en tout premier lieu sur des alcools : isobutanol primaire, isopropanol, éthanol puis sur le nitrobenzène, le nitrométhane, l'acétone, le carbonate de propylène, la diméthyl formamide.

Nous avons ensuite éliminé les deux derniers : le carbonate de propylène est solide à température ordinaire, son emploi complique beaucoup la conduite des expériences ; la diméthyl formamide réagit sur les halogénures d'alcoyles.

III. - **Mesure du "pouvoir ionisant" du solvant**

Pour établir notre liste de solvants à étudier, nous avons pris la constante diélectrique comme mesure du pouvoir ionisant du solvant. Il faut noter cependant qu'il n'existe pas de relation directe entre la constante diélectrique et la vitesse de réaction. C'est pour cette raison que nous avons, par la suite, utilisé d'autres définitions de ce pouvoir ionisant du solvant, parmi lesquelles nous citerons :

1° La polarisabilité induite définie par la relation :

$$P = (M/\varrho)\ (D - 1/D + 2)$$

où ϱ représente la densité du milieu, M sa masse moléculaire et D la constante diélectrique. Mais cette valeur P donne seulement une idée de l'action d'un champ électrique E externe sur le dipôle constitué par la molécule. P mesure en quelque sorte la facilité de déplacement des charges positives et négatives les unes par rapport aux autres sous l'action d'un champ électrique externe.

2° La fonction Y introduite par Winstein et Grundwald (28). On considère pour la déterminer le mécanisme de la solvolyse des halogénures d'alcoyles :

$$RX \rightleftarrows R^+ + X^- \qquad (1)$$

En choisissant comme référence la solvolyse du chlorure de tertiobutyle dans l'éthanol à 80 %, soit k_0 la constante de vitesse de cette réaction et soit k la constante de vitesse de solvolyse du même chlorure dans d'autres solvants :

$$Y = \log k - \log k_0$$

C'est l'équation définissant Y. Remarquons que cette grandeur est une mesure du pouvoir ionisant plus directe que P, dans ce sens que sa définition ne fait intervenir aucun élément physique extérieur. Cependant, Y n'a pu être déterminé directement que pour un certain nombre de solvants. Il faut, en effet, pouvoir mesurer la vitesse de solvolyse de la réaction *(1)*.

3) La fonction Z introduite par E.M. Kosower (29) utilise pour sa définition la position d'une bande d'absorption à laquelle il donne le nom de bande de transfert de charge. Il la définit ainsi : lorsqu'on fait les spectres U.V. de sels quaternaires comme l'iodure de méthyl pyridinium et l'iodure de méthyl thiazolium, on s'aperçoit qu'en plus des bandes des cations pyridinium et thiazolium, il apparaît une bande dans le visible ou proche U.V. Ce dont on s'aperçoit très facilement, les solutions de ces sels dans un grand nombre de ces solvants ayant une coloration jaune orangé. On pense actuellement que cette bande est due à une transition du type (30) :

$$I^- \rightarrow I\ .\ + e^-$$

l'électron étant transféré à une couche de molécules dipolaires de solvant entourant l'ion. L'on comprend alors que la position du maximum de la bande d'absorption mesurée en longueur d'ondes puisse servir de base pour la mesure de l'effet du solvant sur le sel.

Kosower définit alors la fonction Z de la façon suivante :

$$Z = E_T \text{ en kilocalories par mole}$$

pour l'iodure de méthyl-1 carbométhoxy-4 pyridinium. E_T représente l'énergie de transition correspondant à la bande de transfert de charge. Si l'on transforme par la relation $E = h\nu$, les énergies en nombre d'ondes, on obtient :

$$Z = 2{,}859\ .\ 10^{-3}\ \nu \qquad (\nu \text{ en } cm^{-1}).$$

Nous avons nous-mêmes déterminé quelques valeurs de Z pour des solvants non étudiés par Kosower et avons trouvé les résultats suivants :

Solvants	λ_M	Z
Nitrobenzène	4.280 angströms	66,80
Nitrométhane	3.845 —	74,20
Méthyl-2 propanol	3.700 —	77,24

Les spectres dans le visible et proche U.V. ont été tracés

avec un spectrophotomètre Jobin et Yvon. Les cuves étaient en quartz de 1 cm d'épaisseur.

Les spectres de transfert de charges ont un aspect assez caractéristique, les bandes d'absorption sont très larges, les maxima aplatis, ce qui rend la détermination exacte du maximum d'absorption assez délicate et imprécise. Nous donnons dans la figure ci-après les courbes représentant la densité optique en fonction de la longueur d'onde en angströms, pour les solutions d'iodure de méthyl-1 carbométhoxy-4 pyridinium respectivement dans les solvants nitrobenzène, nitrométhane et méthyl-2 propanol.

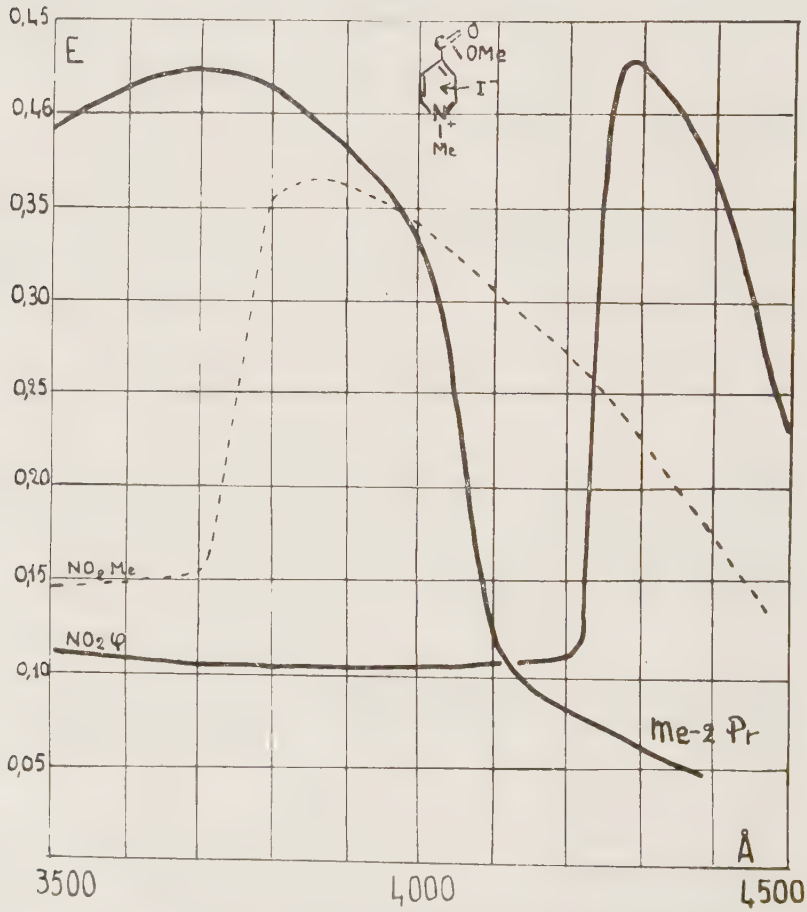


Fig. 14. — Spectres de transfert de charges de l'iodure de méthyl-1 carbométhoxy-4 pyridinium obtenus dans divers solvants : nitrométhane, nitrobenzène, méthyl-2 propanol.

Il faut noter que si la fonction Y n'est pas linéaire par rapport à la constante diélectrique ou par rapport à la polarisabilité, elle l'est au contraire vis-à-vis de Z. D'après KOSOWER, Z ou Y seraient des mesures microscopiques de l'interaction solvant-soluté, alors que D ou P seraient des mesures macroscopiques du comportement du solvant dans un champ électrique. L'intérêt de la fonction Z est qu'elle a pu être déterminée

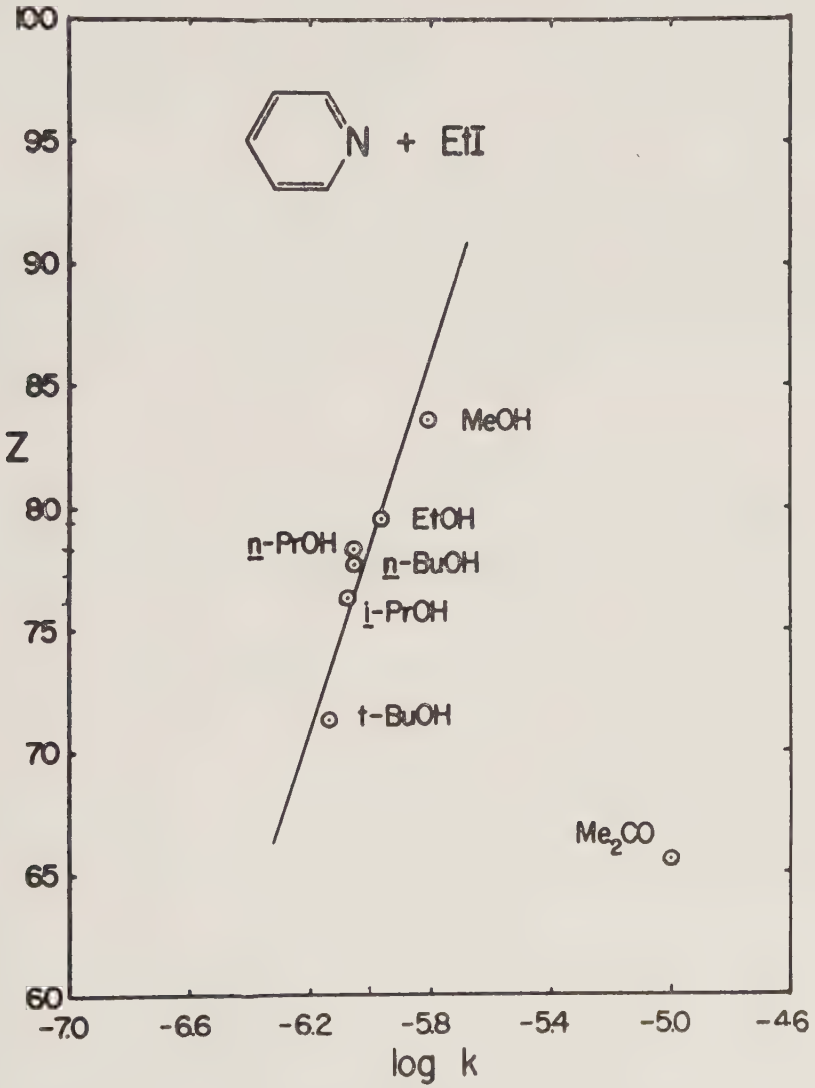


FIG. 15. — Relation entre le logarithme de la constante de vitesse k (en abscisses) et la fonction Z (en ordonnées) pour la réaction de quaternisation de la pyridine par l'iodéthane.

dans un nombre important de cas, permettant ainsi le classement d'un grand nombre de solvants.

Cependant là encore certaines difficultés subsistent. En effet si, pour de nombreux solvants et quelques types de réactions, on peut vérifier qu'il existe une relation linéaire entre le logarithme de la constante de vitesse et les valeurs de Z, on constate également que certains solvants ont des comportements spéciaux ; ainsi l'acétone et la formamide par exemple sont des solvants dans lesquels les vitesses de réactions observées sont supérieures à celles attendues d'après leurs Z, ils sont appelés « solvants dissociants ». Au contraire l'acide acétique, qui a l'effet inverse, est appelé « solvant associant ».

La figure suivante donne un exemple dans le cas de la réaction entre la pyridine et l'iodéthane (31) de la relation linéaire qui lie Z et log k pour une série de solvants « normaux » du type alcools. On voit que l'acétone se place nettement en dehors de la droite représentative, ce qui signifie que dans ce solvant la vitesse de réaction est plus grande que celle que laisse prévoir la valeur de Z.

IV. - **Résultats expérimentaux**

Nous avons effectué nos mesures dans des conditions expérimentales identiques à celles décrites dans la partie « cinétique de formation des sels quaternaires » mais uniquement dans le cas du thiazole et de l'iodométhane, aux températures de 40° et 60° C.

Nous donnons dans le tableau ci-dessous l'ensemble de nos résultats :

Dans ce tableau :

— μ est le moment dipolaire des molécules de solvants exprimé en debyes.

— Z est une constante du solvant précédemment définie dans le texte.

— log k_{313} et log k_{333} sont les logarithmes des constantes de vitesses mesurées à 40° et 60° C.

— log k_{298} représente le logarithme de la constante de vitesse calculé pour la température de 25° C à partir des grandeurs thermodynamiques mesurées à 40° et 60° C.

— log A est le logarithme du facteur de fréquence.

TABLEAU DES PRINCIPALES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES POUR LA REACTION DE QUATERNISATION DU THIAZOLE PAR L'IODOMETHANE DANS DIFFERENTS SOLVANTS

Solvants	$10^6 . k_{298}$ (calculé)	$10^6 . k_{313}$ log k_{313}	$10^6 . k_{333}$ log k_{333}	ΔE^*	log A	ΔH^*	$-\Delta S^*$	Z	μ
i-Butanol	0,394	2,33 —5,63	19,56 —4,71	22,03	11,26	21,42	9,16	77,3	1,64
n-Propanol	0,820	3,67 —5,44	21,96 —4,66	18,53	9,19	17,92	18,55	78 3	1,67
Ethanol	0,960	4,33 —5,36	26,16 —4,58	18,60	8,90	17,98	19,51	79,6	1,70
Acétone	6,55	20,30 —4,69	78,40 —4,11	13,99	6,02	13,37	33,20	65,7	2,89
NO_2-φ	8,89	30,13 —4,52	97,05 —4,01	15 50	6,31	14,88	31,78	66,8	4,27
NO_2-Me	14,7	50,28 —4,30	217,60 —3,66	15,16	7,33	14,54	27,16	74,2	3,44

— ΔE^* est l'énergie d'activation en kilocalories par mole.

— ΔH^* est l'enthalpie d'activation en kilocalories par mole.

— ΔS^* est l'entropie d'activation en unités entropie.

V. - **Interprétation des résultats**

Ces résultats montrent clairement que la série des alcools étudiée n'est pas favorable à ce type de réaction. Les constantes de vitesses sont beaucoup plus faibles pour ceux-ci que pour les autres solvants. Pour les solvants tels que l'acétone, le nitrobenzène, le nitrométhane, nous obtenons au contraire des vitesses de réaction assez élevées, beaucoup plus élevées en tout cas que ne le laisse prévoir la valeur correspondante de Z ou de leur moment dipolaire. Le nitrométhane est de loin le solvant le plus favorable quoique ayant un Z assez faible, ce qui est contraire aux théories de KOSOWER, mais on peut attribuer ce résultat aberrant à la très grande solubilité des sels quaternaires dans ce solvant. Pour vérifier que ce solvant gardait ses propriétés pour d'autres bases que le thiazole lui-même, nous avons étudié la cinétique de quaternisation dans le cas du tertio-butyl-2 benzothiazole et les résultats ont été probants.

Nous avons donc atteint ici un de nos buts principaux qui était de découvrir un solvant permettant des vitesses de réaction élevées (c'est-à-dire conduisant à de bons rendements dans des temps relativement courts) et étant en outre un bon solvant des sels quaternaires qui se forment.

On peut se poser à propos de ce solvant la question de savoir si son acidité relative ne lui permet pas de réagir avec la base thiazolique. Ce n'est pas le cas, et ceci pour deux raisons : d'une part, parce que c'est un acide très faible, son pK_a est de l'ordre de 10,5, d'autre part nos réactions n'ont pas lieu dans un milieu aqueux et le pK_a des bases que nous étudions est bien trop faible (de l'ordre de 3 au maximum) pour qu'une telle réaction puisse se produire.

En conclusion, il semble que ce solvant soit recommandable pour continuer les études cinétiques de réactivité dans ces séries de faible force basique.

Relation entre log k et le moment dipolaire du solvant.

Si nous portons sur un graphique les valeurs du moment dipolaire en ordonnées et en abscisses celles de log k, on

n'obtient visiblement pas de relation entre ces deux types de grandeurs.

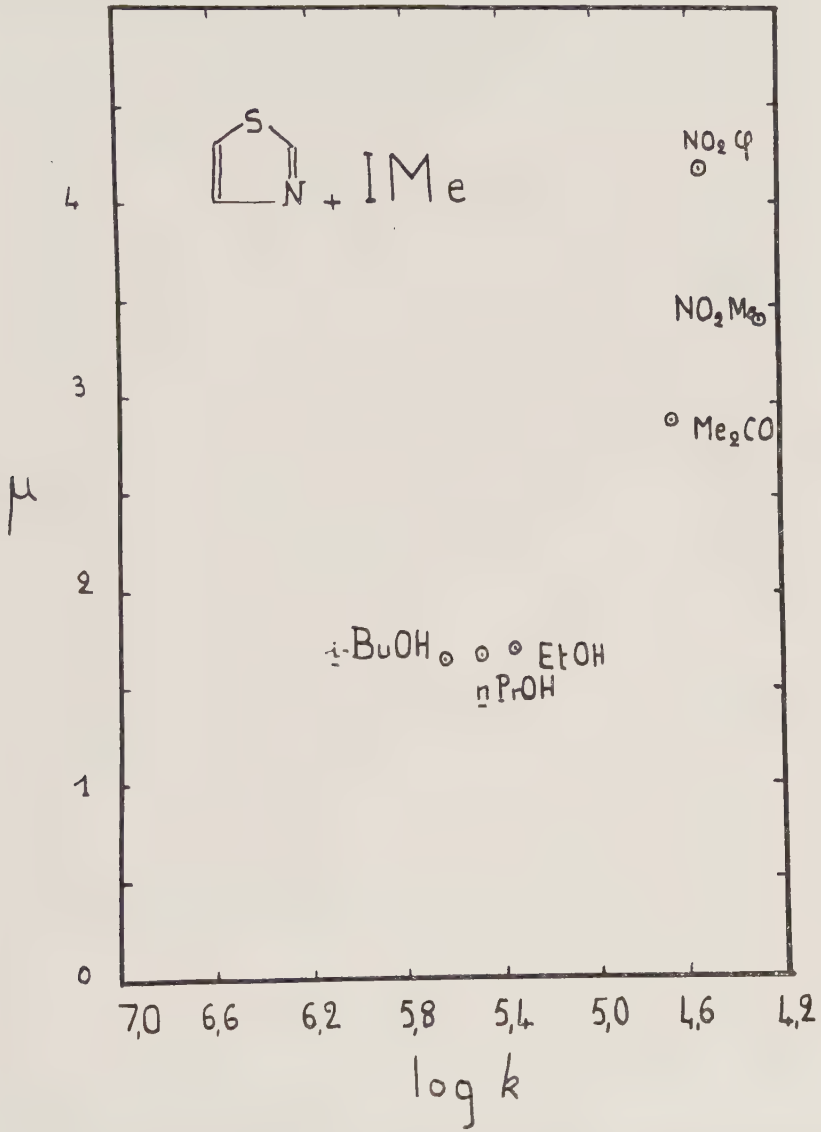


Fig. 16. — Sur ce graphique sont portées les valeurs du moment dipolaire du solvant en fonction du logarithme de la constante de vitesse mesurée à 40° C de la réaction de quaternisation du thiazole par l'iodométhane.

Relation entre log k et Z.

Nos résultats sont ici comparables à ceux obtenus pour la réaction entre la pyridine et l'iodéthane (31). C'est-à-dire que

si l'on porte en ordonnées les valeurs de Z, en abscisses celles de log k, il semble que nous ayons une relation linéaire entre ces deux types de grandeur pour les solvants dits normaux, c'est-à-dire la série des alcools, alors que les autres solvants se classent dans le type solvants « dissociants ».

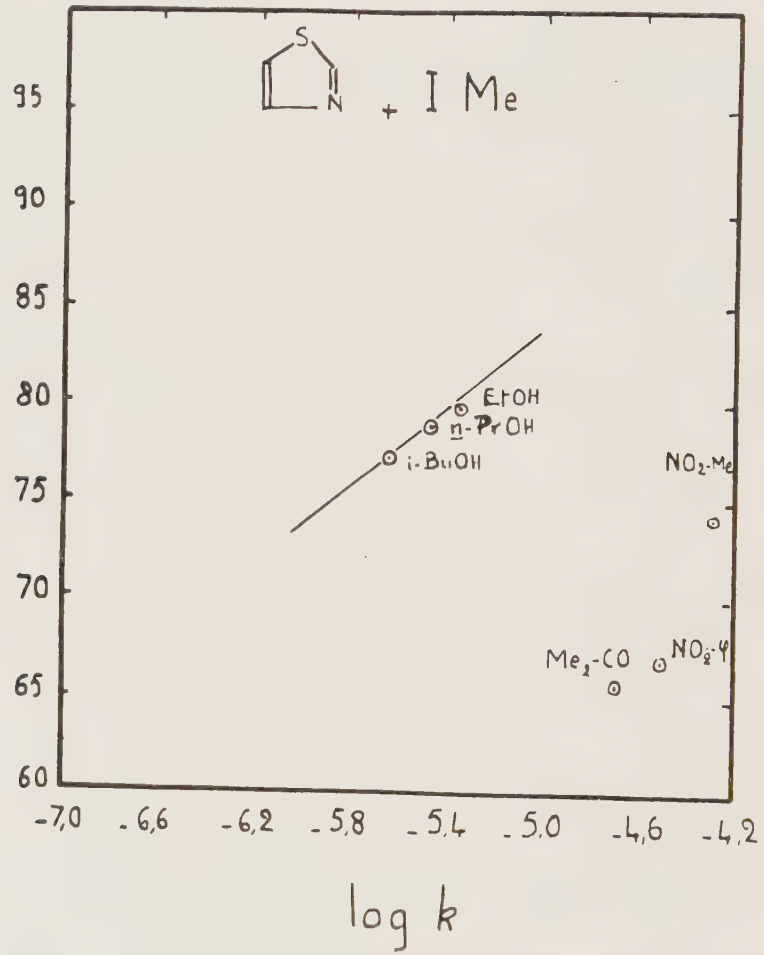


FIG. 17. — Comme dans le cas de la figure 15, il semble que dans le cas des bases thiazoliques il y a des solvants « normaux » pour lesquels on peut considérer qu'il existe une relation linéaire entre la valeur de Z et log k. Les autres solvants comme l'acétone, le nitrométhane, le nitrobenzène sont considérés comme solvants dissociants.

Relation entre l'entropie et l'enthalpie d'activation.

L'observation des valeurs des constantes thermodynamiques, en particulier de l'entropie et de l'enthalpie d'activation,

montre qu'il y a des variations importantes de ces deux grandeurs en fonction de la nature du solvant. D'une façon générale, on peut classer les réactions en quatre catégories :

1° Celles pour lesquelles les variations de la vitesse de réaction sont attribuables aux variations d'enthalpie, l'entropie étant pratiquement constante ;

2° Celles pour lesquelles, au contraire, les variations de la vitesse sont attribuables aux variations d'entropie, l'enthalpie étant constante, c'est un cas plus rare que le précédent ;

3° Celles où les variations d'enthalpie et d'entropie sont toujours très faibles et dans le domaine d'erreurs des mesures expérimentales. Dans ce cas, on a toujours une relation linéaire entre ΔH^* et ΔS^* puisque :

$$\Delta\Delta F^* = O = \Delta\Delta H^* - T\Delta\Delta S^*$$

Dans ce cas, on ne peut attacher de signification particulière à une telle relation ;

4° Celles où les variations d'enthalpie et d'entropie sont importantes, mais parallèles.

Ceci implique que la courbe ΔH^* en fonction de ΔS^* est linéaire.

Notre série de réactions dans les différents solvants étudiés se place dans cette dernière catégorie.

Nous avons donc une relation algébrique linéaire du type :

$$\Delta H^* = \beta \cdot \Delta S^* + C^{te}$$

Si nous prenons sur la droite représentative deux points quelconques désignés par 1 et 2, on obtient :

$$\Delta H_2^* - \Delta H_1^* = \beta\,(\Delta S_2^* - \Delta S_1^*)$$

et de la formule $\Delta H^* = \Delta F^* + T\Delta S^*$ on tire :

$$\Delta H_2^* - \Delta H_1^* = T\,(\Delta S_2 - \Delta S_1) + (\Delta F_2 - \Delta F_1^*)$$

d'où $\beta\ (\Delta S_2^* - \Delta S_1^*) = T\,(\Delta S_2^* - \Delta S_1^*) + (\Delta F_2^* - \Delta F_1^*)$

et si $\Delta F_2^* = \Delta F_1^*$, alors $\beta = T$.

β qui est la pente de la droite représente donc la température absolue pour laquelle les réactions correspondant aux points de la droite représentative du phénomène ont des vitesses de réactions égales.

Une telle interprétation et les conséquences qu'elle entraîne sont dues à J.E. Leffler (32). Il désigne cette température sous

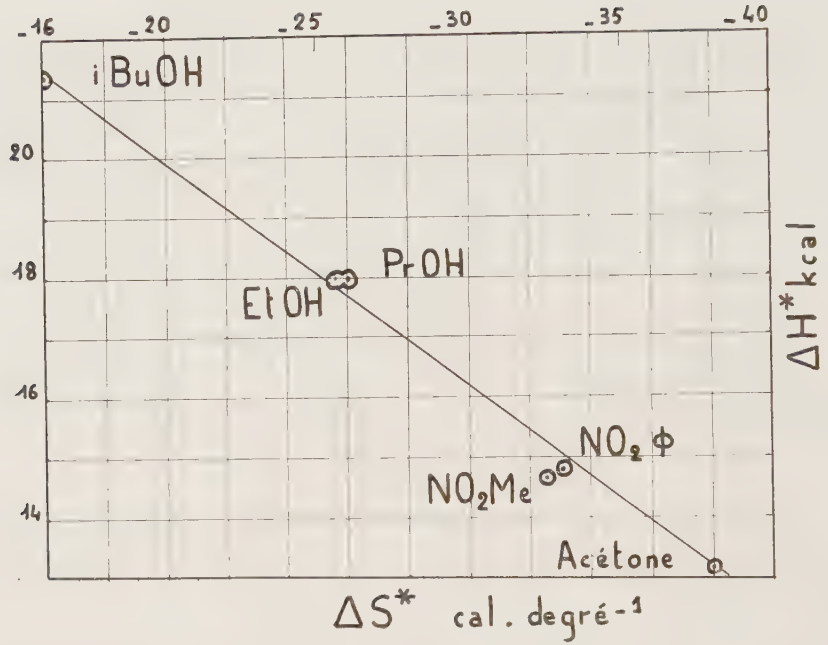


FIG. 18. — Corrélation entre l'enthalpie d'activation ΔH^* et l'entropie d'activation ΔS^* (rapportées à la température de 25° C) pour la réaction de quaternisation du thiazole par l'iodométhane dans différents solvants.

le nom de température isocinétique. Au-dessus de cette température, la réaction est plus rapide et au-dessous elle est plus lente, il y a en quelque sorte inversion de la réactivité par rapport à cette température. On peut encore dire qu'au-dessous de cette température la vitesse de réaction est contrôlée par la variation d'enthalpie, alors qu'au-dessus c'est au contraire la variation d'entropie qui est déterminante.

Cependant, pour que ces résultats aient une signification, il faut que la température isocinétique soit en dehors du domaine des températures pour lequel les mesures expérimentales ont été effectuées. C'est le cas pour nous, puisque nous avons la relation : $\Delta H^* = 360 \cdot \Delta S^* + C^{te}$; la température isocinétique est donc de l'ordre de 90° C, alors que les mesures expérimentales ont été réalisées entre 40° et 60° C.

TROISIEME PARTIE

MESURE DU pK DES BASES THIAZOLIQUES

Les thiazoles sont des bases au sens de la théorie de Lewis, c'est-à-dire qu'ils peuvent céder au solvant le doublet électronique non partagé appartenant à l'atome d'azote hétérocyclique.

Les bases hétérocycliques du type de la pyridine ou du thiazole présentent quelques avantages sur les dérivés benzéniques correspondants dans l'étude des effets électroniques des substituants. En effet, l'hétérocycle a une structure électronique plus différenciée et dissymétrique permettant mieux l'évaluation des effets polaires.

On observe là encore que les substituants électronégatifs tels que les halogènes diminuent la force de la base alors que les substituants électropositifs comme les groupes alcoyls ont un effet opposé.

Il est utile d'avoir une idée *a priori* de l'importance des effets que l'on va mesurer. Essayons par exemple de calculer la variation de pK_a lorsqu'on passe du méthyl à l'éthyl-2 thiazole en nous servant comme mesure des effets polaires inductifs de la valeur σ^* définie par Taft *(26)* :

$$\sigma^*_{\text{éthyl}} - \sigma^*_{\text{méthyl}} = 0{,}1$$

or, par définition on a :

$$\log (K_0/K_1) = 0{,}1$$

K_0 et K_1 étant les constantes d'ionisation relatives aux dérivés méthyl et éthyl.

D'où : $$pK_1 - pK_0 = 0{,}1$$

Or, si l'on tient compte par la suite des effets que l'on a négligés en première approximation comme l'effet ortho, cette différence risque d'être encore plus faible.

Les conséquences les plus immédiates de ce fait sont :

1° qu'il faut parfaitement définir l'échelle de pH choisie ;

2° qu'il faut utiliser une méthode très précise pour la mesure du pK_a.

Définition de l'échelle de pH utilisée

La définition du pH est celle qu'en ont donné S.P.L. Sörensen et K. Linderström-Lang *(47)* :

$$pH = - \log c_{H+} \gamma_{H+}$$

où c_{H+} représente la concentration en ions hydrogène (en ions-grammes par litre)

et γ_{H+} représente le coefficient d'activité de ces mêmes ions.

Cette définition n'est applicable qu'autant que le potentiel de jonction d'électrodes E_j est constant. Elle conduit à la mesure électrométrique du pH qui découle de la formule :

$$pH\ (X) - pH\ (S) = \frac{E_X - E_S}{2{,}3026\ R\ .\ T}\ .\ F$$

Les indices X et S indiquent que la mesure se rapporte soit à la solution de pH à déterminer, soit à la solution tampon. F est le faraday, R la constante des gaz parfaits rapportée à une molécule et T la température absolue.

L'équation précédente est la définition expérimentale du pH la plus largement utilisée à l'heure actuelle. Cette équation montre qu'une seule solution étalon permet de déterminer l'échelle des pH. Cependant, pour vérifier d'une part que le potentiel de jonction E_j est bien constant et d'autre part que l'électrode de verre a une courbe de réponse linéaire en fonction du pH, il est bon d'utiliser une deuxième solution étalon. Nous avons alors :

$$\frac{E_1 - E_2}{pH\ (S_1) - pH\ (S_2)} = \frac{2{,}3026\ R\ .\ T}{F}$$

Le terme 2,3026 R . T/F représente la pente théorique de la droite d'étalonnage et vaut 59,16 mV/pH à 25°. Cette expérience simple permet de conclure si l'utilisation d'une seule solution étalon est possible. Quelques électrodes de verre ne donnent pas de courbe de réponse linéaire, on peut cependant faire encore des mesures précises en étalonnant au moyen de solutions tampon étalons, l'une S_1 de pH inférieur à celui que l'on veut

mesurer et l'autre S_2 de pH supérieur. Le pH de la solution à mesurer est alors obtenu par interpolation.

$$\frac{pH\ (X) - pH\ (S_1)}{pH\ (S_2) - pH\ (S_1)} = \frac{E_x - E_1}{E_2 - E_1}$$

Les solutions tampons que nous avons utilisées sont celles déterminées par le « National Bureau of Standards » (48) et en particulier les étalons primaires dont nous donnons dans le tableau ci-dessous les principales caractéristiques :

Solution	Pouvoir tampon en moles par unité pH	Effet de la dilution en unité pH pour une dilution 1/1	Coefficient de température en unité pH par degré C
Tetroxalate de K, 0,05 M (pH 1,68)	0,070	+ 0,19	+ 0,001
Tartrate acide de K, saturé à 25° C (pH 3,56)	0,027	+ 0,05	— 0,0014
Phtalate acide de K, 0,05 M (pH 4,01)	0,016	+ 0,05	+ 0,0012

Méthode de mesure

Calcul théorique du pK des bases faibles

Notations utilisées :

f est un nombre fractionnaire indiquant le degré d'avancement stœchiométrique de la réaction de neutralisation :

$$f = v \cdot C_a / V \cdot C_b$$

C_a = concentration de l'acide titrant (en équivalent-gramme par litre).

C_b = concentration initiale de la base (en équivalent-gramme par litre).

V = volume initial en centimètres cubes de la solution de base à titrer.

v = volume de la solution titrante d'acide ajoutée.

Coefficient de dilution : $V/V + v$.

Afin d'avoir une seule échelle pour la mesure des constantes

d'acidité, nous calculerons la constante d'ionisation relative à l'acide fort conjugué

$$BH^+ \rightleftarrows B + H^+ \qquad (1)$$

et nous posons :

$$K_a = \frac{[B] \cdot [H^+]}{BH^+} \qquad (2)$$

où les crochets signifient que l'on se rapporte à des concentrations.

Calcul du pH de la solution pour f = 0

On écrit tout d'abord que la concentration C_b est la somme de la concentration de la base sous sa forme dissociée et non dissociée, soit :

$$C_b = [B] + [BH^+] \qquad (3)$$

D'autre part, appliquons le principe d'électroneutralité qui indique que la solution contient autant d'ions positifs que d'ions négatifs :

$$[BH^+] + [H^+] = [OH^-] \qquad (4)$$

De plus, en tenant compte du produit ionique de l'eau :

$$K_e = [H^+] \cdot [OH^-] \qquad (5)$$

d'où :

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H^+]} \quad \text{et} \quad [BH^+] = \frac{K_e}{[H^+]} - [H^+] \qquad (6)$$

$$[B] = C_b - \frac{K_e}{[H^+]} + [H^+] \qquad (7)$$

On tire de *(6)* et *(7)*

$$K_a = \frac{\{ C_b [H^+] - K_e + [H^+]^2 \} H^+}{K_e - H^{+2}} \qquad (8)$$

Comme $[H^+]$ est voisin de 10^{-7} et C_b voisin de 10^{-2}, on peut négliger le terme $- K_e + [H^+]^2$ vis-à-vis de $C_b [H^+]$. En effet, $[H^+]^2$ et K_e sont à peu près égaux à 10^{-14} et $C_b [H^+]$ vaut environ

10^{-8}. On voit que cette approximation est valable tant que C_b est supérieur à 10^{-5}. On tire alors :

$$(9) \quad K_a = \frac{C_b\,[H^+]^2}{k_e - [H^+]^2} \quad \text{d'où} \quad [H^+] = \sqrt{\frac{K_e}{1 + C_b/K_a}} \qquad (10)$$

et

$$pH = 1/2\ pK_e + 1/2 \log (1 + C_b/K_a) \qquad (11)$$

Calculons approximativement ce pH, en supposant : $C_b = 10^{-2}$ et $K_a = 10^{-2}$, on trouve alors pH = 7,15, ce qui justifie l'approximation que nous avons faite au début de ce calcul, à savoir que les ions hydrogènes proviennent presque exclusivement de la dissociation de l'eau. Il en résulte en particulier que si la formule *(11)* est théoriquement applicable pour le calcul de K_a, les résultats qui en découleront seront fortement influencés par la qualité de l'eau employée, la solution n'étant pas du tout tamponnée.

Calcul du pH pendant l'addition de l'acide fort

Après l'addition de fC_bV ions $[H^+]$, nous aurons :

$$C_bV = (V + v) \quad \{[B] + [BH^+]\} \qquad (12)$$

qui donne la nouvelle valeur de C_b.

Ecrivons l'équation impliquant la neutralité de la solution :

$$(V + v) \{[BH^+] + [H^+] - [OH^-]\} = fC_bV \qquad (13)$$

d'où l'on tire en posant $\beta = V/V + v$:

$$[B] = \beta C_b - [BH^+]$$

$$[BH^+] = \beta C_b f - [H^+] + K_e/[H^+] \qquad (14)$$

Si l'on prend f = 0,1, on peut négliger $K_e/[H^+]$ vis-à-vis de $[H^+]$ et de $\beta C_b f$; on a en effet pour f = 0,5 (valeur pour laquelle le pH diffère peu du pK_a) $[H^+] = 10^{-3}$ et $K_e/[H^+] = 10^{-11}$.

En portant dans l'équation *(2)* les valeurs obtenues pour [B] et $[BH^+]$ dans l'équation *(14)* :

$$K_a = \frac{[H^+] \{ \beta C_b(1 - f) + [H^+] \}}{\beta C_b f - [H^+]}$$

nous avons d'autre part : $[H^+] = 10^{-pH}$; d'où :

$$pK_a = pH - \log \frac{\beta C_b\,(1 - f) + 10^{-pH}}{\beta C_b f - 10^{-pH}} \qquad (15)$$

Si, enfin, on note que ce sont plutôt les activités que les concentrations qui doivent intervenir pour le calcul du pK_a, on aura, en désignant par γ_i les coefficients d'activité :

$$K_a = \frac{\gamma_B\,[B] \,.\, \gamma_H\,[H^+]}{\gamma_{BH^+}\,[BH^+]}$$

En tenant compte de ce que pour la molécule non chargée B on a : $\gamma_B = 1$, la formule *(15)* se transforme alors en :

$$pK_a = pH - \log \gamma_{BH^+} - \log \frac{\beta C_b\,(1 - f) + 10^{-pH}}{\beta C_b f - 10^{-pH}} \qquad (16)$$

* Le terme correctif logarithmique n'est pas déterminé avec une grande précision, surtout au voisinage du pH qui tend à annuler le dénominateur.

Il ne reste plus maintenant qu'à évaluer la valeur de $\log \gamma_{BH^+}$.

Correction d'activité.

La théorie de Debye et Hückel permet de calculer les corrections d'activité par la formule :

$$-\log \gamma_{BH^+} = \frac{hZ^2\,\sqrt{\mu}}{1 + g\,.\,r\,\sqrt{\mu}}$$

formule valable lorsque la force ionique de la solution est comprise entre 0 et 0,1 (49).

Dans cette formule, on a :

$$h = \frac{1}{2{,}303} \,.\, \frac{e^2\,.\,g}{2\,.\,D\,.\,K\,.\,T} \qquad \text{et} \qquad g = \sqrt{\frac{8\,.\,\pi\,.\,e^2\,.\,N_A}{D\,.\,K\,.\,T\,.\,10^3}}$$

e est la charge de l'électron $= 4{,}803\,.\,10^{-10}$ u.e.s. C.G.S.

K est la constante de Boltzmann $= 1{,}3805\,.\,10^{-16}$ erg . degré$^{-1}$.

D est la constante diélectrique de l'eau à 20° C $= 80{,}57$.

N_A est le nombre d'Avogadro $= 6{,}023\,.\,10^{23}$.

A partir de ces grandeurs, on calcule les valeurs de g et h pour lesquelles on trouve respectivement : 3,27 . 10^7 et 0,503.

r est la distance moyenne à laquelle se rapprochent les ions, elle est prise égale à 3 . 10^{-8} cm (50).

Z est la valence de l'ion.

μ est la force ionique de la solution, égale à :

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i \quad Z_i^2$$

μ représente la demi-somme des quantités obtenues en multipliant la concentration de chaque espèce ionique présente dans la solution par le carré de sa valence. On obtient finalement :

$$- \log \gamma_{BH^+} = \frac{0{,}503 \sqrt{\mu}}{1 + 0{,}98 \sqrt{\mu}} \qquad (17)$$

Donnons maintenant un exemple de calcul de pK_a.

Calcul du pK_a et de la correction d'activité dans le cas du bromo-2 thiazole

Poids moléculaire = 164,039.

On a pesé 0,2154 g de bromo-2 thiazole que l'on a dissous dans 100 cm³ d'eau bidistillée, ce qui nous donne une concentration $C_b = 1{,}313 . 10^{-2}$ mole par litre.

On titre à 26° C 50 cm³ de la solution ainsi préparée par une solution d'acide chlorhydrique exactement 10^{-2} N.

Nous opérons avec un pH-mètre Radiometer type 4 donnant le centième d'unité pH.

Pour f = 1/2, nous avons versé 32,8 cm³ de solution d'acide et pour cette valeur le pH-mètre indique un pH de 2,46(2) unités pH.

Nous portons donc les valeurs suivantes dans la formule *(16)* :

$f = 1/2$
$V = 50$ cm³
$v = 32{,}8$ cm³
$C_b = 1{,}313 . 10^{-2}$ mole/litre

$$pH = 2{,}46(2)$$

$$\beta = V/V + v = 0{,}6039 \qquad \text{d'où : } C_b f = 0{,}003964$$

$$[H^+] = 0{,}003964$$

$$\beta C_b f + 10^{-pH} = 0{,}003964 + 0{,}0034515 = 0{,}0074$$

$$\beta C_b f - 10^{-pH} = 0{,}003964 - 0{,}0034515 = 0{,}00051$$

$$\log \frac{0{,}0074}{0{,}00051} = 1{,}16$$

$$\text{et } pK_a = 2{,}46 - 1{,}16 + 1{,}30$$

Correction d'activité.

Il s'agit d'appliquer la formule :

$$-\log \gamma_{BH^+} = \frac{0{,}503}{1 + 0{,}98}$$

Calculons la valeur de μ :

$$\mu = \frac{1}{2}\left\{ [H^+] + [BH^+] + [Cl^-] \right\}$$

or nous avons vu que :

$$BH^+ = \beta C_b f - H^+$$

donc :

$$\mu = \beta C_b f = 0{,}0039$$

et :

$$-\log \gamma_{BH^+} = 0{,}029$$

Après correction d'activité, le pK_a vaut :

$$pK_a = 1{,}30 - 0{,}029 = 1{,}27$$

Partie expérimentale.

La détermination des pK_a des bases étudiées a été faite sur divers pH-mètres.

Les pK_a des alcoyl-2 thiazoles ont été déterminés avec un potentiomètre Méci modèle V.S. Cet appareil donne une précision de ± 0,05 unité pH.

Les pK_a des halogéno-2 thiazoles ont été déterminés avec un potentiomètre Radiometer type 4 donnant une précision de ± 0,01 unité pH.

Le pK_a du thiazole a été déterminé avec un potentiomètre Métrohm E 336 enregistreur, donnant une précision de ± 0,02 unité pH.

Toutes ces mesures ont été faites avec une électrode de verre comme électrode de lecture et une électrode au calomel comme électrode de référence.

Résultats.

Substituants	pK_a
H	2,58
Cl-2	1,57
Br-2	1,27
I-2	1,33
Me-2	3,24
Et-2	3,33
i-Pr-2	3,22
t-Bu-2	3,12

Tous ces pK_a ont été calculés par application de la formule *(16)*, la correction d'activité a été faite en appliquant la formule *(17)*, enfin la définition du pH adoptée est celle de Sörensen .

Interprétations.

Nos résultats permettent de mettre en évidence l'existence des effets polaires (considérés comme la résultante des effets purement inductifs et des effets de conjugaison ou d'hyperconjugaison). Ces effets sont manifestement opposés dans les deux séries étudiées et peuvent être représentés conventionnellement par les schémas suivants :

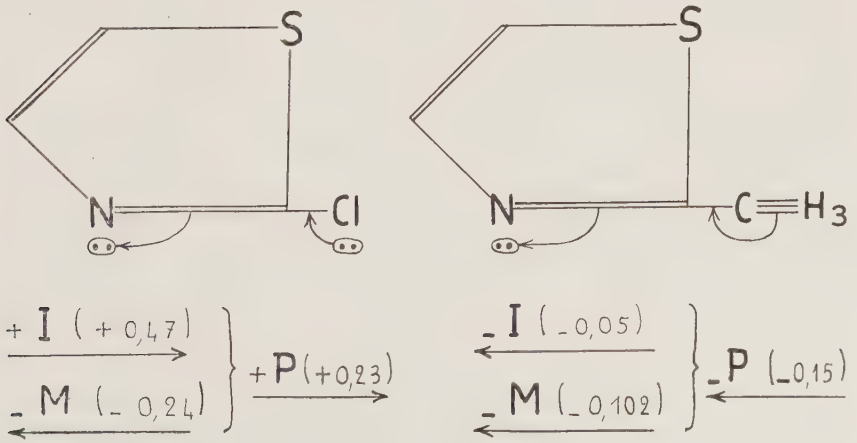


Fig. 26

Les chiffres entre parenthèses représentent des valeurs relatives des effets inductifs (σ_I), des effets de conjugaison (σ_M) et des effets polaires globaux.

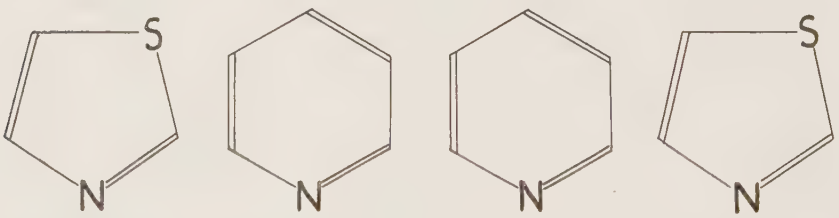
Les substituants halogénés provoquent une diminution de pK_a par rapport à la base non substituée de l'ordre de une unité pK.

Les substituants alcoylés augmentent au contraire le pK_a et l'augmentation est de l'ordre de 0,6 unité pK.

Ces résultats sont tout à fait comparables à ceux obtenus dans la série pyridine comme le montre le tableau ci-dessous.

Substituants	Thiazoles	Pyridines (51)
H	2,58	5,17
Me-2	3,24	5,97
Et-2	3,33	5,97
i-Pr-2	3,22	5,83
t-Bu-2	3,12	5,73
Cl-2	1,57	0,70
Br-2	1,27	0,90
I-2	1,33	1,80

Il faut noter la faible valeur du pK_a du thiazole par rapport à celle de la pyridine. Ce fait est en accord avec les valeurs des charges électroniques portées par l'atome d'azote dans chacune de ces molécules.



I

Fig. 27 (I)

II

Fig. 27 (II)

Les valeurs (I) ont été calculées (52) en introduisant la notion de non orthogonalité des orbitales de base, c'est-à-dire qu'elles tiennent compte de leur recouvrement (ce calcul a

d'ailleurs été conduit avec les mêmes paramètres pour l'atome d'azote du thiazole et celui de la pyridine pour permettre de faire les comparaisons utiles). Les valeurs (II), pour lesquelles des approximations plus simples avaient été faites (53), ne rendent pas compte de l'expérience et doivent être abandonnées.

En dehors des points que nous venons de mettre en évidence, il n'est pas possible pour l'instant de se livrer à des interprétations plus précises. On peut néanmoins noter que la légère diminution de pK_a, lorsqu'on passe du méthyl-2 au tertio butyl-2 thiazole est vraisemblablement attribuable à l'effet ortho d'encombrement stérique.

QUATRIEME PARTIE

SPECTRE ULTRA-VIOLET DES BASES THIAZOLIQUES ET DES SELS QUATERNAIRES CORRESPONDANTS

Les spectres ultra-violets des bases hétérocycliques ont été surtout étudiés en vue de la mesure de leur force basique. Ces corps présentant des spectres U.V. différents suivant que les mesures sont effectuées en solution acide ou basique. Les valeurs des pK_a ainsi calculées ont quelquefois servi à déterminer l'importance des effets stériques introduits par des substituants plus ou moins encombrants en ortho de la fonction (11, 18).

Une autre application importante est l'utilisation du spectre aux dosages photométriques de la base. Les méthodes chimiques de dosages des thiazoles étant très limitées, on a pensé à utiliser la mesure photométrique de l'absorption de la base pour suivre par exemple l'avancement d'une réaction de quaternisation. Pour cela, la connaissance des spectres U.V. de la base et du sel formé est absolument nécessaire.

Dans le même ordre d'idées, la formation des sels quaternaires peut être suivie par l'apparition d'une bande d'absorption située généralement dans le visible. C'est ainsi que nous avons été conduits à tracer les spectres U.V. des bases thiazoliques dont nous avons par ailleurs fait l'étude de la réactivité, ainsi que des sels quaternaires correspondants. Nous nous sommes alors aperçu que certaines bandes ne suivaient pas la loi de Beer, ce qui a une signification très particulière. Ces spectres connus dans d'autres séries sont appelés spectres de transfert de charge ; ils présentent un intérêt certain car ils sont liés à l'interaction solvant-soluté, dont ils peuvent éventuellement servir de mesure.

Spectres U.V. en série thiazolique

Les spectres U.V. des bases thiazoliques sont à rapprocher de ceux d'autres bases hétérocycliques, telles que la pyridine,

le thiophène ou le pyrrole, ou même de bases polyhétérocycliques comme la quinoléine et l'acridine.

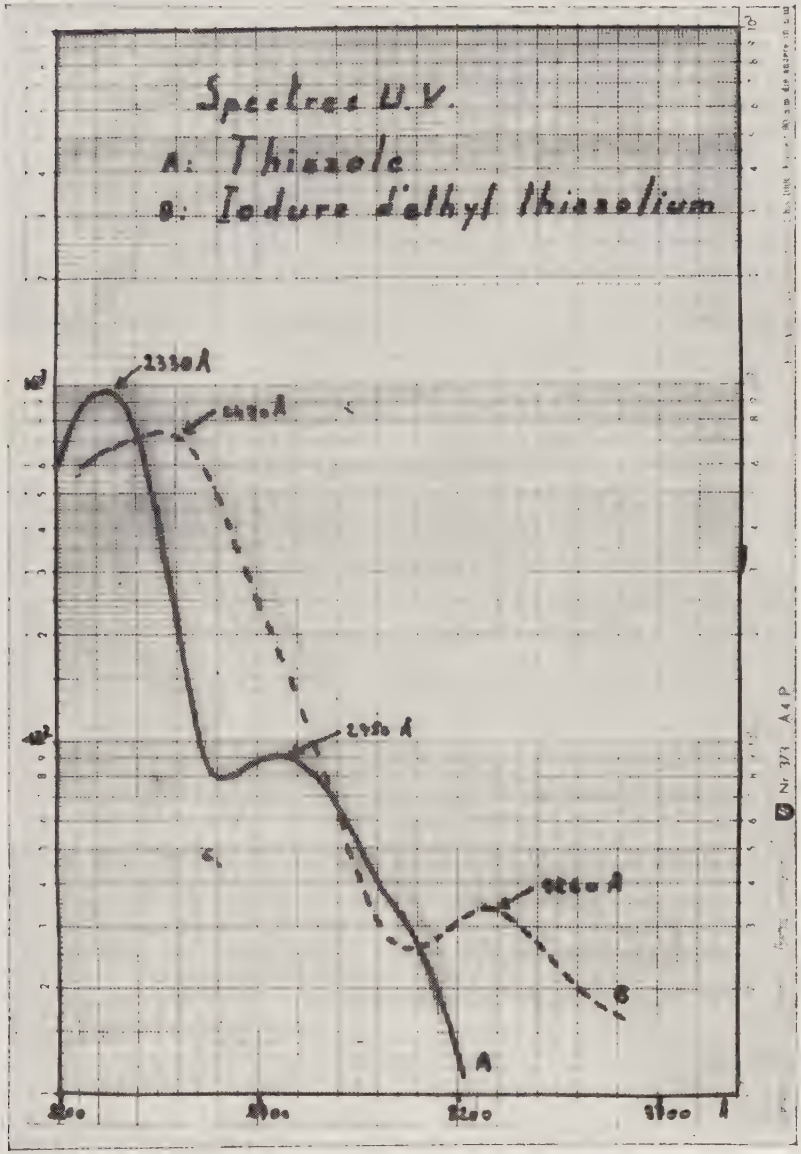


Fig. 19. — Les spectres U.V. du thiazole et de son sel quaternaire obtenu avec l'iodéthane ont été tracés en utilisant en ordonnées une échelle logarithmique pour les densités optiques et en abscisses une échelle décimale pour les longueurs d'ondes mesurées en angströms.

On observe généralement deux maxima, l'un vers 230 mμ, l'autre vers 275 mμ. C'est ce dernier qui est généralement utilisé pour la détermination des pK_a. Le spectre du thiazole et de son sel quaternaire que nous donnons ci-dessous ont été obtenus sous une épaisseur de 5/100 de centimètre pour la base et pour la première bande d'absorption à 245 mμ du sel, et sous 1/10 de centimètre pour la seconde bande d'absorption du sel. Nous avons dû utiliser des cellules en quartz de faible épaisseur, du fait que l'acétone n'est pas transparente au-dessous de 300 mμ, l'énergie de la lampe à l'hydrogène n'étant plus alors suffisante pour traverser une épaisseur d'acétone supérieure à 1/10 de centimètre.

Nous avons également tracé les spectres des alcoyl-2 et halogéno-2 thiazoles en solution sulfurique 0,1 N. La concentration en base étant de l'ordre de 10^{-4}M.

Spectre U.V. des alcoyl et halogéno-2 thiazoles en solution sulfurique 0,1 N

Substituant X —	Longueur d'onde (angströms)	Coefficients d'extinction moléculaires
H	2370	4450
Me	2410	5230
Et	2425	5630
i-Pr	2425	5910
t-Bu	2440	6080
Cl	2450	5270
Br	2485	5650
I	2550	5940

Les déplacements bathochromiques de cette bande semblent liés d'une manière qualitative à la conjugaison plus ou moins importante du substituant avec le cycle.

Spectre U.V. des sels quaternaires d'alcoyl-2 thiazolium

Comme nous l'avons déjà signalé, les sels quaternaires de thiazolium présentent dans de nombreux solvants une coloration jaune clair. La bande correspondant à cette absorption ne suit pas la loi de Beer, son comportement est donc semblable à celui des bandes de N-alcoyl pyridinium, elle a été désignée par E. Kosower sous le nom de bande de transfert de charge.

Sur le plan expérimental, nous nous sommes borné à mettre en évidence en série thiazolique l'existence de telles bandes de transfert de charge. L'introduction d'un substituant alcoyl dans la molécule ne modifie pratiquement pas la position de cette bande.

Sur le plan théorique, l'interprétation de ce type de transition est à rapprocher de celle déduite des expériences sur les ions halogénures mono-atomiques. L'ion iodure a dans l'eau deux bandes d'absorption dans l'ultra-violet à 226 et 194 mμ, ce qui correspond d'après Franck et Scheibe à la séparation des deux états fondamentaux de l'atome d'iode ; les états $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$ (33). Ils en tirent la conclusion que l'absorption lumineuse par un ion iodure est une photo-ionisation, donc du type :

$$I^- \xrightarrow{h\nu} I . + e^-$$

La valeur la plus récente de la différence d'énergie entre les deux états fondamentaux de l'atome d'iode est 0,943 électron-volt ou 21,74 kilocalories par mole (34).

Kosower généralise l'hypothèse de Franck et Scheibe et estime que l'absorption lumineuse d'un ion iodure est caractérisée par deux bandes séparées par une différence d'énergie caractéristique et conduit à un état excité avec apparition d'un atome iode. Si le solvant dans lequel on effectue la mesure des longueurs d'ondes des bandes d'absorption correspondantes est apolaire, cette différence d'énergie est du même ordre que celle mentionnée plus haut.

La conséquence la plus importante de cette théorie est qu'en solution il doit exister une liaison étroite entre l'atome d'iode et le solvant ou plutôt la couche de molécules dipolaires de solvant entourant l'ion auquel a été transféré l'électron (35).

On comprend alors que la position de la longueur d'onde correspondant à la bande de transfert de charge puisse servir de base pour mesurer l'effet du solvant.

Propriétés des bandes de transfert de charge

Ces bandes de transfert de charge ont les propriétés suivantes :

— Une augmentation de la température les déplace vers les fortes longueurs d'ondes et augmente leur intensité. Ainsi lorsque l'on porte une solution d'iodure de méthyl thia-

zolium en solution acétonique, qui est jaune clair à température ordinaire, à moins 60° cette solution devient incolore.

— Lorsqu'on passe d'un solvant comme le chloroforme, peu polaire à l'éthanol, leur intensité au contraire diminue et l'on observe un fort déplacement hypsochrome ; Hantzsch (36) attribuait ces bandes à des chromo-isomères tels que (I) en équilibre avec le sel (II). Mais les effets de la température et du solvant sur la longueur d'onde suggèrent qu'elles sont dues à la transition d'un électron de l'anion au cation par l'intermédiaire d'une paire d'ions (III).

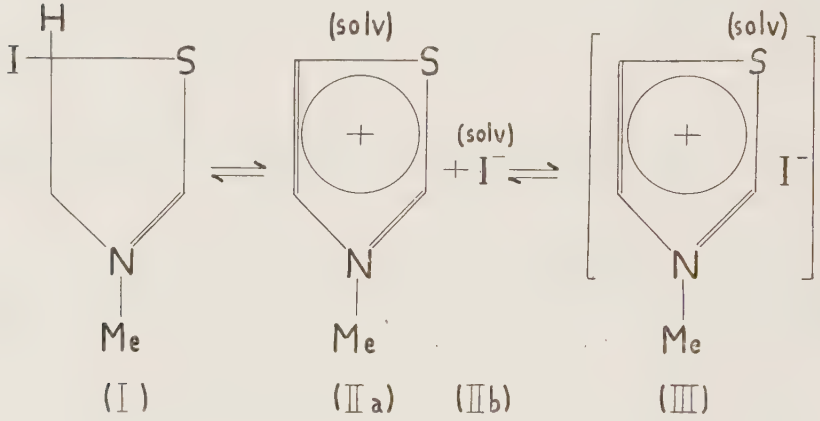


Fig. 20

Les variations d'intensité observées pour les nouvelles bandes d'absorption en fonction de la concentration, de la température et du solvant sont en accord avec l'existence d'espèces telles que I (produit d'addition neutre) ou telles que III (paire d'ions), mais les longueurs d'ondes des bandes correspondantes aux produits d'addition neutre ne devraient pratiquement pas varier lorsqu'on change de solvant, ce qui n'est pas le cas.

L'état fondamental de la paire d'ions III est plus stabilisé par un solvant polaire que non polaire et le transfert d'une charge électronique conduisant à la formation d'un état excité neutre correspond à une énergie de transition d'autant plus grande que le milieu a un pouvoir solvatant plus élevé. De même une augmentation de la température diminue la solvatation de la paire d'ions, ce qui diminue par là même l'énergie de transition correspondant au transfert de charge.

On peut envisager deux modèles pour l'état excité résultant du transfert de charge électronique :

1° Un électron peut passer de l'ion d'iodure dans l'orbitale inoccupée la plus profonde du cycle N-hétéroaromatique, aboutissant ainsi à un atome d'iode libre et un système aromatique possédant un électron π supplémentaire (modèle délocalisé).

2° Un électron peut être transféré de l'ion d'iodure à l'orbitale p d'un carbone du cycle hétéroaromatique, conduisant ainsi à la formation d'un produit d'addition I en état de tension, puisque d'après le principe de Franck Condon, les noyaux attachés à l'atome de carbone localisé ne peuvent atteindre leur position d'équilibre pendant la transition. Ces deux modèles entraînent des conséquences différentes :

Pour le modèle délocalisé, on aura

$$E_T = \text{constante} - E_A$$

et pour le modèle localisé

$$E_T = \text{constante} + E_n$$

où E_A est l'énergie de l'orbitale π inoccupée la plus profonde du cation et E_n est l'énergie de localisation du système π correspondant à l'attaque nucléophile d'un carbone particulier du cation. F. Mason (37) a établi que le premier modèle est le plus vraisemblable.

Le calcul des grandeurs E_A et E_n fera l'objet d'un prochain travail.

CINQUIEME PARTIE

SPECTROGRAPHIE INFRA-ROUGE

Les spectres infra-rouges des thiazoles n'ont jamais fait l'objet d'études systématiques très approfondies. Nous pouvons citer essentiellement les travaux de Randall, Fowler, Fuson et Dangl (38) ; de A. Taurins, J.G.E. Fenyes, R.N. Jones (39), qui portent sur les trois dérivés méthylés et les diméthyl-2,4 et -2,5 thiazoles ; enfin, ceux de N. Cheinker, B. Kouchkin, I. Postovskii (40) qui étudient, entre autres, le triméthyl-2,4,5 thiazole, le bromo-2 thiazole et un certain nombre de dérivés aminés en 2, visant l'étude de l'équilibre amine-imine.

Nous avons fait enregistrer les spectres I-R des dérivés thiazoliques diversement substitués en position 2. Nous pouvons distinguer dans nos séries de spectres ceux réalisés en phase liquide et ceux réalisés en phase solide, soit en pastilles de KBr, soit par la méthode au Nujol.

1) *Spectres en phase liquide.*

Nous avons étudié les spectres suivants :

Thiazole.

Alcoyl-2 thiazoles (méthyl, éthyl, iso-propyl, tertio-butyl).

Halogéno-2 thiazoles (chloro, bromo, iodo).

Benzothiazole.

Alcoyl-2 benzothiazoles (méthyl, éthyl, iso-propyl, tertio-butyl).

2) *Spectres en phase solide.*

Iodure de N-méthyl, alcoyl-2 thiazolium.

Iodure de N-méthyl, halogéno-2 thiazolium.

Iodure de N-méthyl benzothiazolium.

Iodure de N-méthyl, alcoyl-2 benzothiazolium.

Nous disposons en outre des spectres d'alcoyl-4 thiazoles (17) et d'alcoyl-5 et d'alcoyl-2,5 thiazoles (27).

L'ensemble de ces spectres nous a permis de faire un certain nombre d'attributions qui, sans être complètes, doivent permettre une bonne identification des dérivés thiazoliques.

I. - Introduction

Le mouvement d'un atome peut être complètement décrit par la connaissance de trois coordonnées x, y, z, par rapport à un système de trois axes de coordonnées fixes. Le mouvement d'une molécule à *n* atomes est donc défini par les variations de 3n coordonnées, c'est-à-dire que les molécules possèdent 3n degrés de liberté. Trois de ceux-ci sont des mouvements de rotation et trois, des mouvements de translation de l'ensemble de la molécule. Il en résulte que seulement 3n — 6 degrés de liberté sont associés aux mouvements relatifs des atomes de la molécule ; les 3n — 6 vibrations sont les vibrations normales de la molécule et les déplacements des atomes à partir de leur position d'équilibre sont leurs coordonnées normales. Toutes les autres vibrations moléculaires peuvent être considérées comme des harmoniques ou comme la superposition de deux ou plusieurs vibrations normales.

Chaque vibration normale est quantifiée et les niveaux d'énergie des vibrations d'une molécule sont donnés par :

$$\sum_{i=1}^{i=3n-6} \nu_i \, N_i$$

où N_i représente les fréquences de vibrations normales et ν_i les nombres quantiques. Théoriquement, les bandes d'absorption I-R proviennent du passage d'une molécule d'un niveau d'énergie à un autre plus élevé. Cependant, les transitions pour lesquelles plus d'un nombre quantique est changé ou pour lesquelles un nombre quantique varie de plus d'une unité sont interdites ; ainsi, les bandes qui correspondent à ces transitions sont absentes ou très faibles, sauf dans le cas où la résonance de Fermi est importante. Il en résulte que les seules bandes importantes observables dans un spectre I-R sont celles qui correspondent aux 3n — 6 transitions pour lesquelles chaque nombre quantique ne diffère que d'une unité et qui sont appelées fondamentales. Cependant, toutes les fréquences fondamentales ne sont pas forcément situées dans le domaine I-R.

L'interprétation complète d'un spectre comprend donc la connaissance des vibrations normales de la molécule et l'attribution de chaque bande du spectre à l'une de ces vibrations. Pour les petites molécules, on peut calculer les vibrations normales à partir des constantes de forces, de la longueur des liaisons et des poids atomiques, ces données déterminant complètement l'équation différentielle du mouvement. Ce travail n'a jamais été fait systématiquement pour la molécule de thiazole mais, en utilisant les résultats connus pour des molécules plus simples, en particulier pour le benzène, les deutérobenzènes (60) et hétérocycles : thiophène, furanne, pyrrole (46, 61), on peut par comparaison empirique de plusieurs séries de ces composés, faire des attributions raisonnables.

Pour les corps de type R-φ où R représente un substituant et φ un noyau hétéroatomique, les modes de vibration sont essentiellement des vibrations du noyau et du substituant. En raison des différences de masses entre H, C, N, S, les modes de vibration normaux du noyau thiazole peuvent être séparés en :

a) Ceux pour lesquels les atomes d'hydrogène se déplacent par rapport au noyau lourd ;

b) Ceux pour lesquels le groupe CH et les atomes N et S se déplacent comme un tout.

Vibrations de type C-H.

La présence d'un atome d'hydrogène sur un noyau plan implique qu'il y aura, en plus des vibrations normales du noyau, trois autres vibrations normales ; ces trois vibrations sont :

a) Une vibration longitudinale (I) sur la liaison entre l'atome d'hydrogène et l'atome correspondant du noyau.

b) Une vibration de déformation dans le plan (II).

c) Une vibration de déformation hors du plan (III).

I II III

Les bandes d'absorption fondamentales correspondant à ces trois types de vibration se placent dans trois zones différentes du spectre I-R.

Les vibrations C-H de valence se trouvent aux environs de 3.000 cm^{-1}.

Les vibrations C-H de déformation dans le plan sont à 1.300-1.000 cm^{-1}.

Les vibrations de déformation hors du plan sont à 1.000-700 cm^{-1}.

Vibrations de type C-C, C-N, C-S.

Le thiazole a 24 — 6 = 18 modes de vibration normaux, dont neuf sont attribuables aux atomes du noyau, les neuf autres aux hydrogènes.

Les vibrations du noyau, d'après Katritzky (46), peuvent se représenter comme suit :

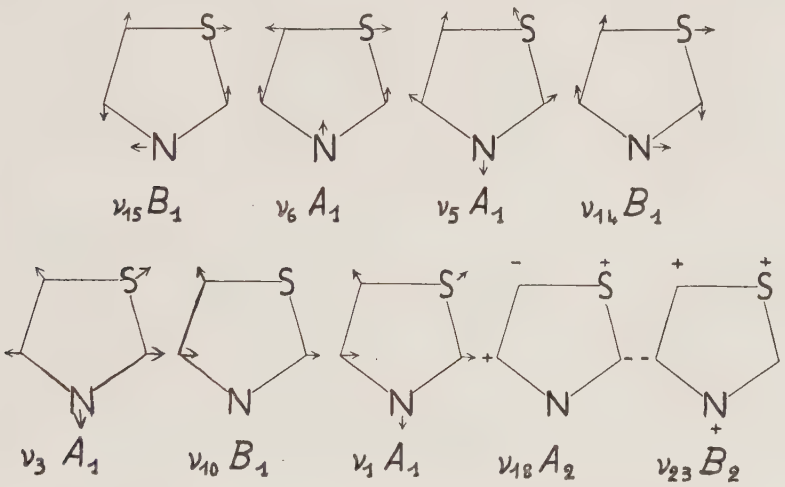


Fig. 21

Ici encore, les modes de vibration peuvent être divisés en :

vibrations de valence C-C qui sont aux environs de 1.600-1.250 cm^{-1} ;

vibrations de déformation C-C dans le plan, qui sont entre 900-600 cm^{-1} ;

vibrations de déformation C-C hors du plan, qui sont entre 600-450 cm^{-1}.

Il en est de même pour les vibrations C-N, C-S, mais elles sont déplacées vers les basses fréquences en raison de l'aug-

mentation du poids des atomes de soufre et d'azote vis-à-vis de l'atome de carbone.

Enfin, il existe aussi des déformations d'ensemble du noyau thiazolique qui se placent vers 1.150-800 cm^{-1}.

II. - Interprétation des spectres

Nous donnons à la fin de ce chapitre les tableaux de spectres qui nous ont servi à faire nos interprétations.

1) *Région de 3.040 à 3.120 cm^{-1}.*

La bande à 3.077 cm^{-1} correspond à une vibration de valence des C-H dans le thiazole ; elle se retrouve dans les dérivés alcoylés et halogénés, nous citerons en particulier les suivants :

H	3.077 cm^{-1}	di Me-2,5	3.058 cm^{-1}
Me-2	3.085	di Me-4,5	3.040
Me-4	3.058	di Me-2,4	3.120
Me-5	3.062	tri Me-2,4,5	absente
Cl-2	3.096		

Quant à l'épaulement à 3.106 cm^{-1} situé à 3.125 cm^{-1} dans les spectres de Cheinker et col. (40) qui, dans cette région, ont travaillé avec un prisme de LiF permettant une meilleure résolution et absent dans ceux de Taurins (39), il semble correspondre à l'hydrogène en position 5. La plus grande insaturation de cette position correspondant à une plus grande valeur de la fréquence de la liaison C-H. De plus, cette bande n'apparaît nettement que dans les dérivés 2,4 di alcoyl substitués ; elle est absente dans les dérivés 2,5 et 4,5 di alcoylés.

2) *Région de 2.980 à 2.700 cm^{-1}.*

Les bandes situées dans cette région correspondent aux vibrations symétriques et antisymétriques des substituants alcoylés, comme le montre le tableau ci-dessous. Le thiazole lui-même et les halogéno-thiazoles n'ont aucune bande dans cette région.

Méthyl-2	Ethyl-2	Iso propyl-2	Tertio butyl-2
2.865 cm^{-1}	2.874 cm^{-1}		
		2.882 cm^{-1}	2.865 cm^{-1}
2.924	2.933	2.941	2.899
2.967	2.967	2.976	2.924
			2.950

Méthyl-4	Ethyl-4	Iso propyl-4	Tertio butyl-4
2.801	*2.801	2.809	2.800
2.849	2.865	2.865	2.860
2.907	2.915	2.929	2.900
2.941	2.955	2.959	2.940

Méthyl-5	Ethyl-5	Iso propyl-5	Tertio butyl-5
2.747	2.740	2.725	2.793
2.786	2.809	2.801	2.853
2.849	2.882	2.861	2.924
2.915	2.929	2.933	2.941
	2.967	2.946	

di Méthyl-4,5	di Méthyl-2,5
2.857	2.725
2.907	2.845
	2.899
	2.929

3) *Région de 2.750 à 1.755 cm^{-1}.*

C'est une région où les bandes sont pratiquement absentes ou très faibles. On en observe une à 2.237 cm^{-1} dans le thiazole et une à 2.141 cm^{-1} dans l'iodo-2 thiazole. Ce sont vraisemblablement des harmoniques car leur absorption est toujours très faible.

(*) Les fréquences soulignées en pointillés correspondent à des épaulements

4) *Région de 1.690 à 1.470 cm⁻¹.*

Ce sont les bandes que l'on attribue habituellement au noyau thiazole. La bande à 1.620 cm^{-1} est attribuable à la vibration de valence C-N ($\nu_{15}B_1$) ; cette bande existe en effet dans la pyridine à 1.624 cm^{-1}, dans la quinoléine à 1.616 cm^{-1}, dans le benzothiazole à 1.645 cm^{-1}, et dans la thiazoline à 1.600 cm^{-1} (41). Son intensité est fortement diminuée dans les halogéno-2 thiazoles, vraisemblablement en raison du caractère fortement électro-accepteur des halogènes. Nous donnons dans le tableau suivant la position des principales bandes que l'on trouve dans cette région.

H			
1.475 cm^{-1}			
1.488			
1.620			
Méthyl-2	**Ethyl-2**	**Iso propyl-2**	**Tertio butyl-2**
1.488	1.488	1.456	1.493
1.502	1.499	1.464	1.504
1.508	1.506	1.497	1.592
1.626	1.595	1.595	
1.653			
Méthyl-4	**Ethyl-4**	**Iso propyl-4**	**Tertio butyl-4**
1.508	1.504	1.503	1.505
1.536	1.536	1.536	1.548
1.600	1.613	1.621	1.627
Méthyl-5	**Ethyl-5**	**Iso propyl-5**	**Tertio butyl-5**
1.519	1.514	1.511	1.506
1.550	1.533	1.558	1.558
1.592	1.570	1.600	1.603
1.678	1.600	1.692	1.653
	1.686		1.692
Chloro-2	**Bromo-2**	**Iodo-2**	
1.471	1.465		
1.486	1.481	1.473	
1.600	1.600	1.595	

Nous voyons que dans cette région existent de nombreuses bandes et épaulements, sauf dans les dérivés halogénés, où l'on ne retrouve que deux bandes importantes. Les autres bandes sont des bandes de combinaison dues à la présence de substituants alcoylés. Finalement, on ne peut retenir que deux bandes spécifiques du noyau et qui sont situées à 1.475 et 1.620 cm^{-1} dans le thiazole lui-même.

La bande à 1.475 cm^{-1} peut, de plus, être attribuée à l'oscillation symétrique du cycle thiazolique. Cette bande est déplacée vers les basses fréquences par rapport à la bande correspondante du benzène 1.500 cm^{-1}, du phénol 1.575 cm^{-1}, du thiophène 1.515 cm^{-1}, et on peut attribuer ce déplacement vers les basses fréquences à l'influence de l'atome lourd de soufre dans le cycle. Quand on remplace les atomes d'hydrogène du cycle par les substituants alcoylés, cette bande se déplace au contraire vers les hautes fréquences :

Me-2	1.502 cm^{-1}
di Me-2,5	1.529 cm^{-1}
tri Me-2,4,5	1.556 cm^{-1}

Ceci est dû à ce que les fréquences symétriques du cycle sont, dans ce cas, influencées par les interactions avec les oscillations C-C, des substituants alcoylés adjacents (dont la fréquence est située entre 1.450 et 1.650 cm^{-1} ; elle se trouve par exemple pour le toluène à 1.500 cm^{-1}).

Cette interprétation est confirmée par le fait que dans le cas des substituants halogénés : Cl, Br, I, on observe entre 1.500 et 1.300 cm^{-1} une coïncidence entre les diverses bandes du cycle et ceci parce que la valeur de la fréquence de la liaison C-X (X représentant l'halogène) ne lui permet pas d'influer sur les oscillations du cycle.

5) *Région de 1.445 à 1.375 cm^{-1}.*

Il apparaît deux types de bandes :

a) Une bande d'oscillation du cycle ;

b) Une série de bandes dues aux déformations symétriques et antisymétriques des substituants alcoylés et qui se manifestent principalement pour les positions 4 et 5.

C'est la bande à 1.377 cm^{-1} du thiazole qui correspond à

l'oscillation symétrique $\nu_5 A_1$ du cycle. Le tableau suivant montre les correspondances dans les dérivés substitués.

Méthyl-2	Ethyl-2	Iso propyl-2	Tertio butyl-2
1.376	1.376	1.362	1.362
1.434	1.433	1.381	1.389
		1.429	1.425
Méthyl-4	**Ethyl-4**	**Iso propyl-4**	**Tertio butyl-4**
1.369	1.372	1.361	1.362
1.405	1.404	1.378	1.387
1.436	1.445	1.407	1.410
1.453	1.451	1.435	1.445
		1.449	1.461
		1.456	
Méthyl-5	**Ethyl-5**	**Iso propyl-5**	**Tertio butyl-5**
1.397	1.376	1.381	1.362
1.412	1.404	1.404	1.401
1.418	1.439	1.408	
1.435	1.456	1.451	
	1.473		
Chloro-2	**Bromo-2**	**Iodo-2**	
1.395	1.376	1.348	
1.376	1.385	1.366	

6) *Région de 1.340 à 1.175 cm⁻¹.*

Il existe dans cette région deux bandes du thiazole, une à 1.238 cm^{-1}, doublée d'un épaulement à 1.220 cm^{-1} et une autre à 1.318 cm^{-1}. La bande à 1.238 cm^{-1} disparaît pratiquement dans les halogéno-2 thiazoles. C'est pour cette raison que nous l'attribuons à la vibration de déformation plane de l'hydrogène en 2 à laquelle vient se superposer mais à un titre moindre la déformation de l'hydrogène en 4.

Thiazole	Chloro-2	Bromo-2	Iodo-2
1.220	1.305	1.303	1.299
1.258	1.325		
1.318			

Cette même bande a disparu dans les dérivés alcoyl-2 substitués et est remplacée par les vibrations attribuables à la liaison C (cycle) -C (chaîne latérale). Il est intéressant de comparer à cet effet les dérivés Me-2, Me-4, Me-5. Le tableau ci-dessous montre la similitude entre les substitutions en 2 et 4, c'est-à-dire des hydrogènes en α de l'atome d'azote.

Méthyl-2	Méthyl-4	Méthyl-5
1.209	1.211	1.168
1.255	1.224	1.198
1.289	1.271	1.220
1.314	1.302	1.235
		1.287
		1.295
		1.304

La bande à 1.318 cm^{-1} du thiazole, qui est nettement constante dans toutes ces séries, peut être considérée comme une vibration antisymétrique du cycle, $\nu_{14}B_1$.

7) *Région de 1.160 à 930 cm^{-1}.*

C'est une des régions spectrales où l'introduction des groupements halogénés comme celle des groupements alcoylés fait apparaître de nouvelles bandes. La bande initiale présente dans le thiazole est donc attribuable à une vibration symétrique ν_3A_1 du cycle (1.038 cm^{-1}). C'est la substitution en 2 qui fait apparaître le maximum de complication dans les spectres.

Méthyl-2	Méthyl-4	Méthyl-5
966	990	962
1.026	1.031	988
1.047	1.119	1.000
1.055	1.134	1.032
1.082		1.091
1.103		1.101
1.121		1.168
1.156		
1.176		
1.209		

8) *Région de 960 à 640 cm⁻¹.*

Nous distinguerons deux types de bandes :

a) Bandes de déformation des C-H hors du plan.

Bande à 730-717 cm^{-1}.

C'est une bande très large, elle est attribuable à la vibration hors du plan de l'hydrogène en 5. En effet, elle est présente dans tous les dérivés alcoylés en 2 et 4, mais absente dans les dérivés alcoylés en 5, ainsi que dans les dérivés substitués en 2,5, ou -4,5.

Bande à 743-767 cm^{-1}.

Elle correspond vraisemblablement à la vibration hors du plan de l'hydrogène en 4. Elle est présente en effet dans les halogéno-2 thiazoles (743-747 cm^{-1}), les alcoyl-2 thiazoles (758-764 cm^{-1}), dans les alcoyl-5 thiazoles (740-747 cm^{-1}) mais beaucoup moins intense que dans les dérivés précédents. Enfin elle est absente dans les dérivés alcoylés en 4 ou dialcoylés comme le diméthyl -2, 4 et -4,5 thiazoles. Il faut encore noter qu'elle n'apparaît que très faiblement dans le thiazole lui-même à 758 cm^{-1}, elle est masquée par la bande beaucoup plus large à 730 cm^{-1} ; dans la pyridine, elle se trouve à 745 cm^{-1}.

Bande à 805 cm^{-1}.

C'est la bande qui correspond à l'hydrogène en 2. Elle est absente dans les halogéno-2 et alcoyl-2 thiazoles ainsi que dans les alcoyl-2,5 thiazoles, elle est présente dans les autres dérivés.

b) Bande à 879 cm^{-1}.

Nous pensons qu'elle est attribuable à une bande du cycle. C'est une bande intense qui se retrouve dans tous nos dérivés substitués, sa longueur d'onde est particulièrement constante dans ces séries, ce qui permet de penser qu'elle correspond à une oscillation antisymétrique du cycle $\nu_{10}B_1$.

Alcoyl-2	Alcoyl-4	Alcoyl-5	Halogéno-2
888	871	866	879
877	871	865	879
879	877	864	875
873	882	868	

c) Bande à 662 cm^{-1}.

Nous pensons que cette bande est due à la liaison de l'ensemble :

C (cycle) —— S —— C (cycle) ; elle est fortement déplacée par l'introduction de substituants dans la molécule et n'est pas présente sur tous nos spectres car nous nous trouvons là à la limite d'enregistrement de notre spectrographe.

Spectres infra-rouges des benzothiazoles et de leurs sels quaternaires

Les interprétations de bandes que nous venons de donner restent valables pour les benzothiazoles. Dans ces derniers, nous voyons apparaître dans la région 880-750 cm $^{-1}$ des bandes supplémentaires attribuables aux vibrations hors du plan des C-H aromatiques. Il est intéressant de remarquer le renforcement de la bande à 662 cm^{-1} attribuée à la vibration de valence C (cycle) —— S —— C (cycle) et son dédoublement dans les dérivés alcoyl-2 substitués.

Thiazole	662 cm^{-1}
Benzothiazole	664
Méthyl-2 benzothiazole	649
	639
Ethyl-2 benzothiazole	664
	638
Iso-propyl-2 benzothiazole	672
	649
Tertio-butyl-2 benzothiazole ...	681
	649

Quant aux spectres des sels quaternaires, on peut dire qu'il y a une transformation totale de l'aspect du spectre. Ceci doit être relié au changement de structure de la molécule lorsqu'on passe du cycle plan hétéroaromatique à l'édifice constitué par la juxtaposition de l'ion benzothiazolium et de l'ion iodure. C'est la présence de cet ion iodure volumineux qui provoque le bouleversement du spectre. Une interprétation même partielle de ces premiers résultats nous apparaît comme impossible.

PARTIE EXPERIMENTALE

Tous nos spectres, dont nous donnons ci-après les tableaux représentatifs, ont été réalisés (*) sur un spectrographe enregistreur à double faisceau Perkin Elmer modèle 21 à optique de NaCl (2 à 15 microns).

(*) Laboratoire de Chimie Physiologique B.M.P.V., par le Professeur J. Chouteau, avec la collaboration de Mlle G. Davidovics, collaborateur technique C.N.R.S.

Les spectres en phase liquide ont été enregistrés sous des épaisseurs de l'ordre de 0,025 mm. Les spectres en pastilles ont été obtenus en préparant des pastilles contenant environ 400 mg de KBr pour 2 mg de produit. Les pastilles ont été confectionnées sous vide et sous une pression de 270 kg/cm^2.

Les tableaux de spectres sont une transcription qui nous a paru commode des enregistrements graphiques. Ils ont été réalisés en tenant compte des conventions suivantes :

En ordonnées figure l'absorption en pour cent, en abscisses sont portées les longueurs d'ondes en microns. Les barres verticales en trait continu représentent la position exacte du maximum de la bande d'absorption, au-dessus est inscrit le nombre d'ondes (c'est l'inverse de la longueur et qui est donc relié à la fréquence vraie par la relation : nombre d'ondes en (cm^{-1}) . $= 0{,}33\ 10^{-10} \times \nu$ avec $\nu = c/\lambda$).

Les barres verticales en traits discontinus représentent les épaulements.

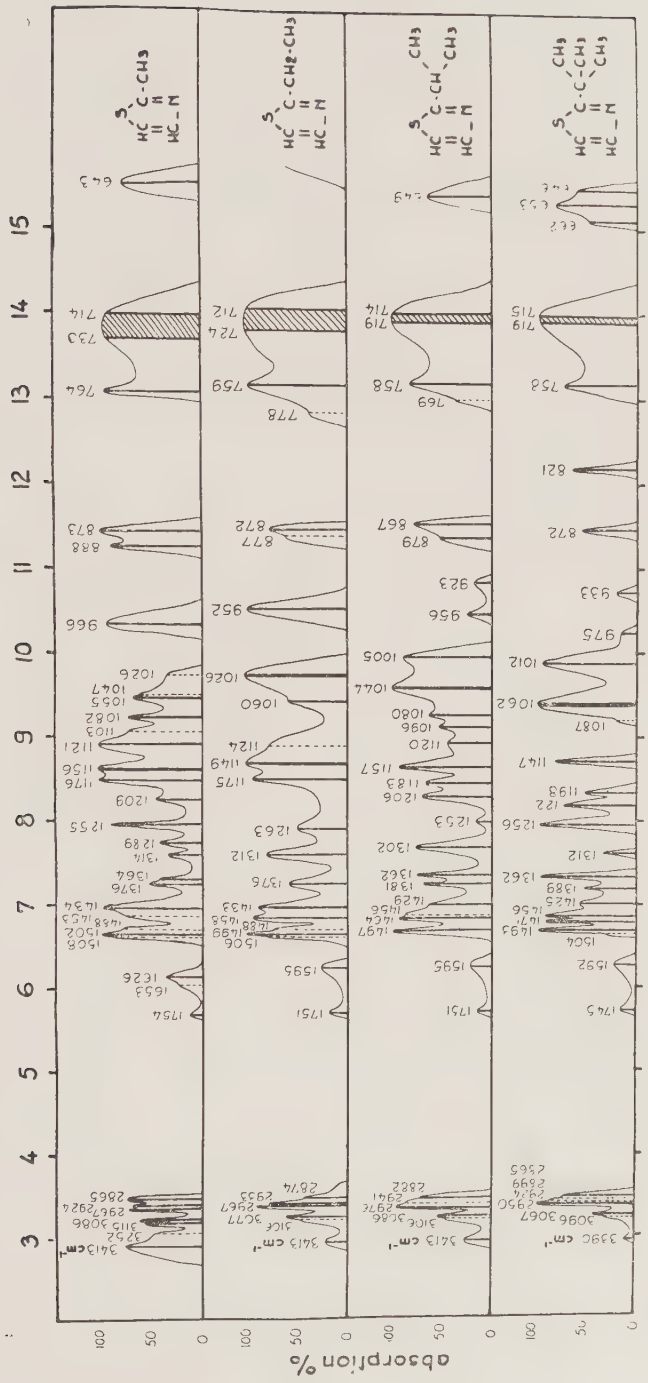


Fig. 22. — Spectres I.R. des alcoyl-2 thiazoles.

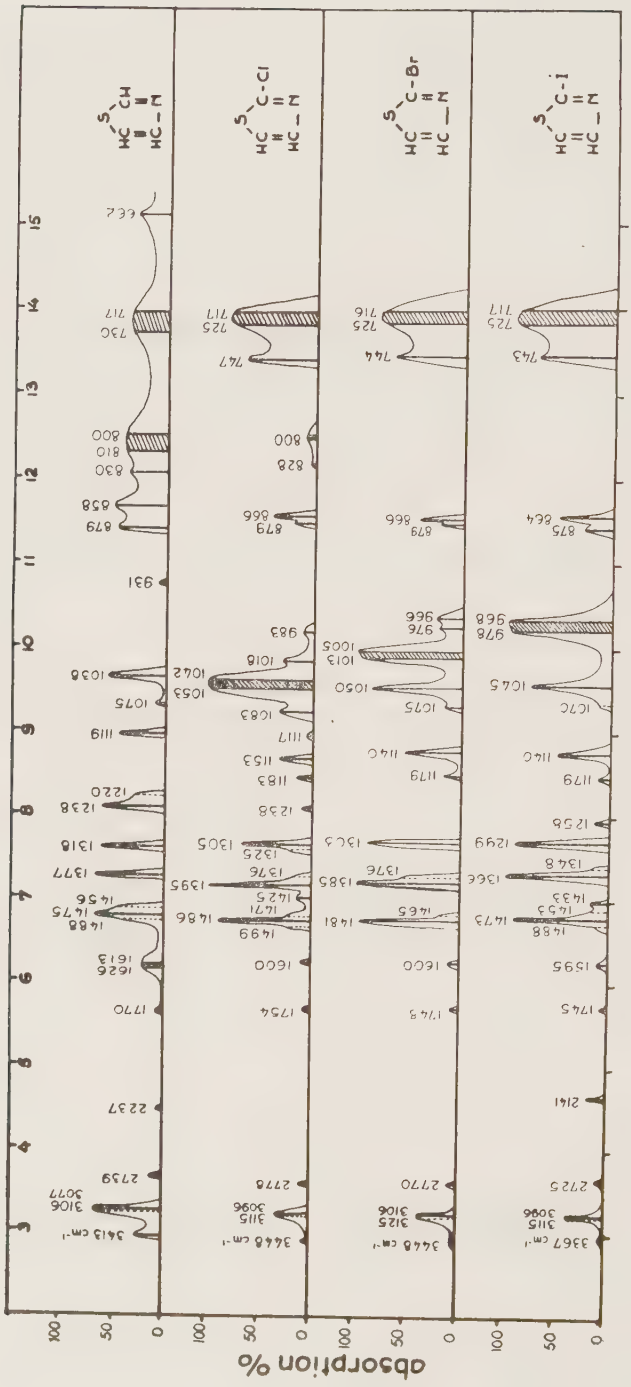


Fig. 23. — Spectres I.R. des halogéno-2 thiazoles.

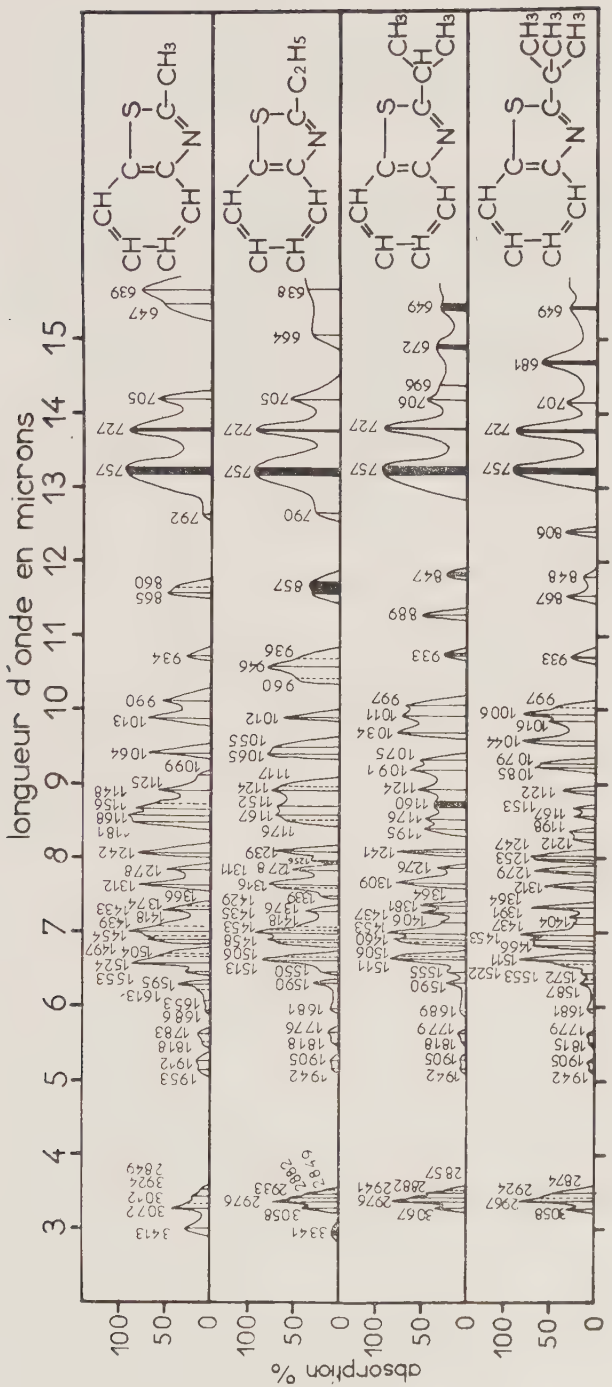


FIG. 24. — Spectres I.R. des alcoyl-2 benzothiazoles.

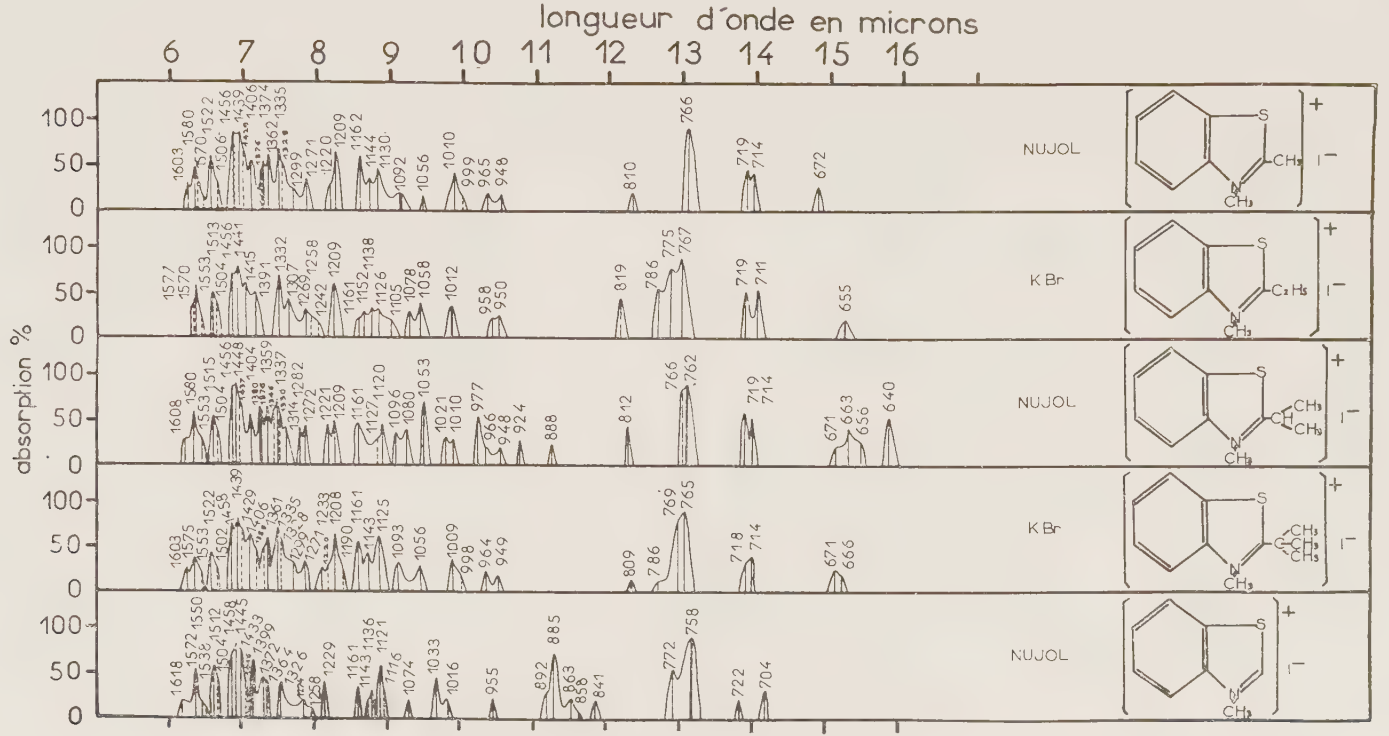


FIG. 25 .— Spectres I.R d'iodures de N.-méthyl, alcoyl-2, benzothiazolium.

SIXIEME PARTIE

PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

Nous désignons sous le terme de propriétés physico-chimiques l'ensemble des propriétés physiques suivantes :

Densités, indices de réfraction, réfraction moléculaire.

I. - Densités

Nous nous sommes servis, pour mesurer la densité de nos corps, d'un picnomètre du type Springen Oswald d'une capacité de 5 ml environ. Les deux branches obliques de l'appareil sont constituées par un tube capillaire portant chacune 20 graduations. Ils sont fermés par deux petits bouchons rodés.

Les mesures de densités ont été faites à 25° C ± 0,05° C.

Pour l'étalonnage du picnomètre, nous avons utilisé de l'eau bidistillée.

Les pesées ont été faites sur une balance Mettler E. monoplateau à tare constante. Les poids de la balance sont en alliage inoxydable, leurs volumes sont ajustés de manière à avoir la même masse apparente que des poids d'une densité de 8,4 g/cm^3 sous une densité d'air de 1.200 mg/l.

Nous donnons ci-dessous un exemple pour la conduite des calculs dans le cas du tertio-butyl-2 thiazole.

Notations :

Nous désignons par P' les poids apparents et par P les poids réels dans le vide, c'est-à-dire corrigés en tenant compte de la poussée de l'air.

1) Etalonnage du picnomètre.

a) Poids apparent du picnomètre vide :

$$P'_1 = 18{,}1863 \text{ g}$$

b) Poids apparent du picnomètre rempli avec V ml d'eau à 25° C :

L'étalonnage doit se faire pour différents remplissages du picnomètre correspondant chaque fois à un nombre différent de graduations.

$P'_2 = 23{,}4308$ g..... pour 16 divisions
$P'_2 = 23{,}4456$ g..... pour 27 divisions
$P'_2 = 23{,}4184$ g..... pour 8 divisions

Chaque division correspond à environ 1,43 mg ; on peut utiliser également une courbe d'étalonnage construite en utilisant les valeurs ci-dessus.

2) Mesure de la densité de l'échantillon.

a) Poids apparent du picnomètre rempli avec V ml de tertiobutyl-2 thiazole :

$P'_3 = 23{,}4054$ g..... pour 14,5 divisions

b) Poids réel du picnomètre rempli avec V ml d'eau :

Le poids réel P_2 du picnomètre rempli avec V ml d'eau est donné par l'équation :

$$P_2 = P'_2 + Vd' - V_1d' \qquad (1)$$

$V_1 = P'_2/D$ est le volume occupé par les poids en acier inoxydable de densité $D = 8{,}4$ mg/cm³.

d' est la densité de l'air dans l'enceinte de pesée, soit pour nous 18° C.

Pour faire le calcul de correction de poussée de l'air, il est suffisamment précis de calculer la capacité du picnomètre à partir des poids apparents P'.

La densité de l'eau est prise égale à 0,99707 à 25° C.

$V = P'_1 - P'_1/d^{25°}_{4°} = 5{,}2579$ cm³ pour 14,5 divisions

La densité de l'air à 18° C, température à laquelle sont faites les pesées, est donnée par l'équation suivante :

$$d' = \frac{0{,}001293}{1 + 0{,}00367\ t} = 1.213 \text{ mg par litre}$$

On ne tient pas compte dans ce calcul, ni du degré hygrométrique de l'air, ni de la valeur de la pression atmosphérique au moment de la pesée.

Dans le cas contraire, la formule se modifierait de la façon suivante :

$$d' = 0{,}001293\ (P - 0{,}0038\ H\ P^{t}_{eau})$$

P^{t}_{eau} étant la pression de vapeur de l'eau à la température t et H le degré hygrométrique.

Portons les valeurs de V et d' ainsi calculées dans l'équation *(1)* :

$$P_2 = 23{,}4284 + 0{,}001213\ (5{,}2579 - 23{,}4284/8{,}4)$$
$$P_2 = 23{,}4313 \text{ g}$$

c) Poids réel du picnomètre rempli avec V ml de tertio-butyl-2 thiazole :

On effectue pour le thiazole un calcul analogue à celui que l'on vient de faire dans le cas de l'eau.

$$P_3 = P'_3 + d'(V - V_1)$$
$$P_3 = 23{,}4054 + 0{,}001293\ (5{,}2579 - 23{,}4054/8{,}4)$$
$$P_3 = 23{,}4083 \text{ g}$$

d) Volume réel du picnomètre correspondant à 14,5 divisions :

Le poids réel de l'eau correspondant à V est :

$$P = P_2 - P_1 = 23{,}4313 - 18{,}1863 = 5{,}2440 \text{ g}$$

et le volume réel est :

$$V = 5{,}2440/0{,}997 = 5{,}2594$$

On en déduit le poids réel de l'échantillon de tertio-butyl-2 thiazole correspondant au volume réel V :

$$P_{th} = P_3 - P_1 = 23{,}4083 - 18{,}1863 = 5{,}2220 \text{ g}$$

d'où la densité de l'échantillon :

$$d_4^{25} = P_{th}/V = \frac{5{,}2220}{5{,}2594} = 0{,}99288$$

II. - **Indices de réfraction**

Les indices de réfraction ont été mesurés avec un réfractomètre d'Abbe (O.P.L.) gradué en unité du quatrième ordre, à prisme chauffable réglé pour le doublet D du sodium (5890-5896 angströms). Nous avons mesuré ces indices à 20° et 25° C.

III. - **Réfraction moléculaire**

La réfraction moléculaire est une grandeur reliant la densité et l'indice de réfraction. Elle est approximativement indépendante de la température et de l'état physique.

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$$ Formule de Lorentz et Lorenz

n est l'indice de réfraction de la substance, mesuré à la température de 25° C pour le doublet D du sodium.

d est le poids spécifique à la même température.

M est la masse moléculaire.

R_m est la réfraction moléculaire mesurée de la substance. R_m est évidemment dépendant de la longueur d'onde à laquelle on a mesuré les indices. Cette grandeur a les dimensions d'un volume.

Réfraction moléculaire calculée.

Comme les autres formes du volume moléculaire, la réfraction moléculaire est une propriété additive et constitutive.

La réfraction moléculaire du thiazole et du benzothiazole ayant été mesurée, on peut en déduire par un simple calcul les réfractions moléculaires des dérivés substitués. Pour faire ce calcul, nous avons utilisé une table donnant les incréments, déterminés par Eisenlohr (54).

Substituants	Incréments
CH_2	4,618
Cl	5,967
Br	8,865
I	13,900

Nous constatons alors dans la série des dérivés halogénés une anomalie optique, la valeur de la réfraction moléculaire calculée étant considérablement différente de celle mesurée.

Une erreur expérimentale de cet ordre est impensable, d'autant plus que si l'on recalcule la réfraction moléculaire du bromo-2 et de l'iodo-2 thiazole non plus à partir de celle du thiazole mais de celle du chloro-2 thiazole, on trouve alors des séries de valeurs beaucoup plus compatibles.

Substituants	R_m	R_c	Exaltation spécifique
Cl	20,96		
Br	24,53	23,86	2,8 %
I	29,82	28,89	3,2 %

R_c représente la réfraction moléculaire calculée.

L'exaltation spécifique est définie par : $\frac{R_m - R_c}{R_c} \cdot 100.$

Nous donnons dans le tableau ci-après l'ensemble de nos résultats.

CONSTANTES PHYSIQUES DES ALCOYL ET HALOGENO-2 THIAZOLES

Substituants	M	$d_{4°}^{25°}$	$n_D^{20°}$	$n_D^{25°}$	R_m	R_c	Exaltation spécifique
H	85,131	1,1942		1,5371	22,265		
Me	99,158	1,0988	1,5138	1,5105	27,009	26,883	0,48
Et	113,185	1,0605	1,5090	1,5075	31,783	31,501	0,89
i-Pr	127,212	1,0215	1,4990	1,4970	36,438	36,119	0,89
t-Bu	141,239	0,9929	1,4928	1,4909	41,195	40,572	1,53
Cl	119,580	1,8100	1,5507	1,5471	20,96	28,232	— 25,76
Br	164,039	2,2545	1,5912	1,5894	24,53	31,130	— 21,20
I	211,033	2,6284	1,6701	1,6665	29,82	36,165	— 17,54

CONSTANTES PHYSIQUES DES ALCOYL-2 BENZOTHIAZOLES

Substituants	M	$d_{4°}^{25°}$	$n_D^{20°}$	$n_D^{25°}$	R_m	R_c	Exaltation spécifique
H	135,184	1,2384		1,6404	39,37		
Me	149,186	1,1703	1,6165	1,6151	44,50	43,988	1,16
Et	163,236	1,1368	1,6019	1,6001	49,10	48,606	1,01
i-Pr	177,262	1,1083	1,5876	1,5859	53,69	53,224	0,69
t-Bu	191,288	1,0903	1,5770	1,5750	58,11	57,842	0,46

Interprétation des résultats.

Nous avons pu établir une corrélation entre la réfraction moléculaire mesurée et les constantes σ' d'effets inductifs des substituants telles que les ont définies Roberts et Moreland (43).

Cette corrélation n'est pas fortuite, MOSOTTI-CLAUSIUS ont en effet montré que la polarisation moléculaire induite P est mesurée par l'équation :

$$P = \frac{D - 1}{D + 2} \frac{M}{d}$$

Dans cette formule, D représente la constante diélectrique du milieu, M la masse moléculaire du corps étudié et d sa densité.

La polarisation moléculaire représente le depiacement relatif ou la distorsion du nuage électronique et des noyaux des atomes constituant la molécule, sous l'action d'un champ électrique uniforme. La constante diélectrique D est un nombre et par conséquent P est un volume moléculaire. Sa valeur est indépendante de la température si la molécule étudiée est peu polaire, c'est-à-dire n'a qu'un moment dipolaire permanent assez faible.

C'est pour de telles molécules que J.C. MAXWELL, en 1881, a établi une relation reliant la constante diélectrique à l'indice de réfraction n_∞ extrapolé pour une longueur d'onde infinie.

$$D = n^2_\infty$$

On en déduit :

$$P = \frac{n^2_\infty - 1}{n^2_\infty + 2} \frac{M}{d}$$

Cette équation représente la réfraction moléculaire pour des radiations de forte longueur d'onde et cette quantité est évidemment une mesure de la polarisabilité d'une molécule non polaire placée dans un champ électrique. Mais la valeur de n_∞ ne peut être obtenue par une extrapolation pour une longueur d'onde infinie des indices de réfraction mesurés dans le visible. En tenant compte que la lumière visible et U.V. peut seulement déplacer les électrons alors que le noyau n'est pas affecté par de telles longueurs d'onde, on peut diviser la polarisabilité P en deux parties :

— la polarisabilité électronique P_E et

— la polarisabilité atomique (ou nucléaire) P_A

C'est la première seulement que l'on mesure avec une

longueur d'onde située dans le visible. Si n_D est l'indice de réfraction pour le doublet D du sodium, on a :

$$P_E = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \frac{M}{d}$$

La polarisation électronique est donc égale à la réfraction moléculaire et représente la contribution de la polarisation induite totale P à la distorsion ou déformation du nuage électronique de la molécule.

Si nous revenons maintenant à la définition de l'effet inductif, nous voyons qu'il est généralement considéré comme traduisant un déplacement des électrons le long de la liaison sous l'action des substituants. Plusieurs théories ont été développées sur ce sujet, C.G. Derick par exemple (55) applique une méthode empirique pour calculer la force des acides dont il déduit des constantes d'effet inductif pour divers substituants. Une des théories les plus récentes est due à H. Eyring (56), dans cette théorie « semi-classique » il utilise un modèle simple pour décrire cet effet, considérant que ce dernier peut être mesuré par la composante axiale (c'est-à-dire suivant la liaison) du moment dipolaire induit $\mu = \alpha E$ (où α est le tenseur de polarisabilité et E le champ électrique) résultant de la différence d'électronégativité entre deux atomes ou groupes d'atomes.

Les constantes σ' de Roberts et Moreland que nous utilisons décrivent les effets polaires inductifs à l'exclusion de tout effet polaire de conjugaison.

	R_m	Constantes d'effet inductif σ'
Me-2 thiazole	27,009	— 0,046
Et-2 »	31,783	— 0,055
i-Pr-2 »	36,438	— 0,064
t-Bu-2 »	41,195	— 0,074
Cl-2 »	20,96	+ 0,47
Br-2 »	24,53	+ 0,45
I-2 »	29,82	+ 0,38
Me-2 benzothiazole	44,50	— 0,046
Et-2 »	49,10	— 0,055
i-Pr-2 »	53,69	— 0,064
t-Bu-2 »	58,11	— 0,074

Nous avons tracé dans les figures ci-dessous les courbes donnant la réfraction moléculaire en fonction des constantes σ'

pour les différentes séries étudiées : alcoyl et halogéno-2 thiazoles, alcoyl-2 benzothiazoles.

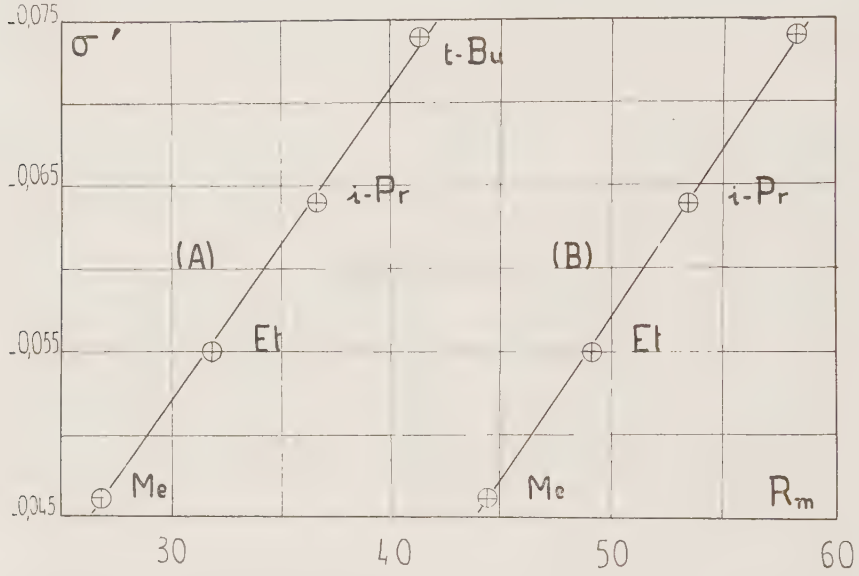


Fig. 28. — En ordonnées figurent les constantes σ' d'effet inductif, en abscisses les réfractions moléculaires mesurées. La droite (A) est relative aux alcoyl-2 thiazoles et la droite (B) aux alcoyl-2 benzothiazoles.

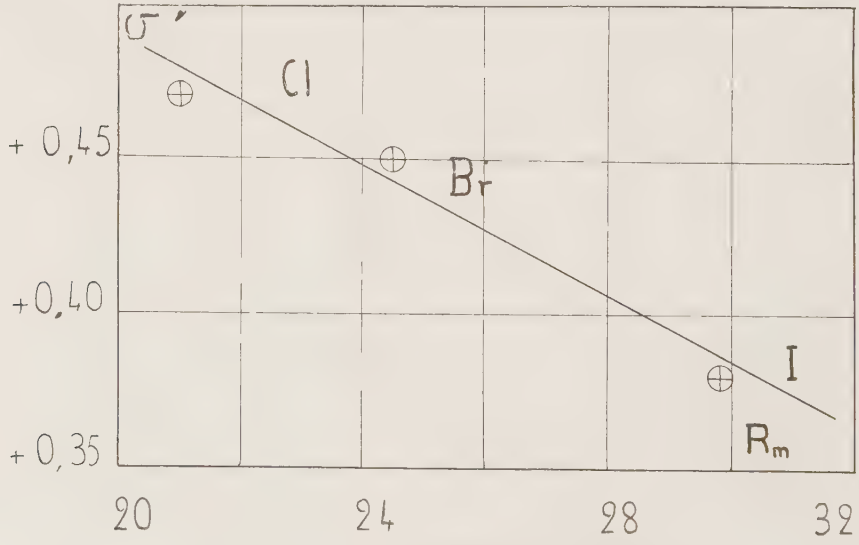


Fig. 29. — Cas des halogéno-2 thiazoles.

On peut remarquer de plus que les coefficients angulaires des droites représentatives dans le cas des alcoyl-2 thiazoles et benzothiazoles sont très voisins, leur rapport est égal à 1,03.

SEPTIEME PARTIE

SYNTHESES

Pour réaliser l'étude physico-chimique de la réactivité, nous avons dû préparer un certain nombre de corps dont la préparation était généralement déjà connue. Ce sont : le thiazole, les halogéno-2 thiazoles et les alcoyl-2 benzothiazoles. Le fluoro-2 thiazole n'a jamais été décrit et nous n'avons pu l'obtenir malgré divers essais. Par ailleurs, nous avons pu isoler les sels quaternaires correspondant aux bases étudiées dont quelques-uns n'étaient pas encore cités par la littérature.

I. - Halogéno-2 thiazoles

Pour l'ensemble des dérivés halogénés (à l'exception des dérivés fluorés), on utilise le même type de préparation. On part de l'amino-2 thiazole qui est dissous en milieu acide. L'amino-2 thiazole est ensuite diazoté par une solution de nitrite de sodium. Le diazoïque est traité par une solution d'halogénure : chlorure, bromure ou iodure de sodium. Le fluorure de sodium ne peut être utilisé car il est insoluble dans l'eau. Les rendements diminuent dans la série, du chlorure à l'iodure.

Nous donnons à titre d'exemple le mode opératoire pour la préparation du chloro-2 thiazole.

Mode opératoire pour la préparation du chloro-2 thiazole a partir de l'amino-2 thiazole *(57)*.

Nous avons utilisé les proportions suivantes :

1.200 g (12 molécules environ) d'amino-2 thiazole.

4.800 cm^3 d'acide phosphorique à 75 % (commercial).

960 g (14 molécules environ) de nitrite de sodium dissous dans un litre d'eau.

2 kg de sulfate de cuivre (jouant le rôle de catalyseur de décomposition) et 2 kg de chlorure de sodium dissous dans 8 litres d'eau.

La dissolution de l'amino-2 thiazole se fait sans difficulté, on a cependant intérêt à le tamiser sur l'acide phosphorique préalablement refroidi à 5° C. On obtient une solution jaunâtre limpide que l'on porte à — 5° C. On ajoute alors l'acide nitrique, la solution se trouble et l'on obtient une sorte de solution laiteuse blanchâtre.

Durée de cette première partie : 3 heures environ.

La diazotation se fait au moyen de la solution de nitrite de sodium, cette solution doit arriver au-dessous du niveau de la solution d'amino-2 thiazole. L'agitation doit être très bonne pour éviter la formation de vapeurs nitreuses et pour cela il faut opérer très lentement à environ — 5° C.

Durée de cette opération : 3 heures environ.

On laisse reposer un moment et on commence l'addition des 8 litres de solution de sulfate de cuivre et de chlorure de sodium. Cette addition doit être suffisamment lente et il est nécessaire de s'arrêter de temps en temps, car la solution tend à augmenter de volume en moussant, d'où possibilité de débordements. On peut éventuellement contrôler la formation de mousses en ajoutant un peu d'éther.

Durée de cette opération : 5 heures environ.

L'ensemble de ces opérations a été conduit dans un réacteur du type Pfaudler de capacité 22 litres, ce qui est un minimum pour les proportions que nous venons d'indiquer. Le refroidissement de l'ensemble est assuré par une circulation externe d'un liquide réfrigérant dont la température est réglée par un thermostat. L'agitation est assurée par un rotor en forme d'ancre à entraînement mécanique.

Le chloro-2 thiazole est ensuite entraîné à la vapeur. Pour cela, on neutralise tout d'abord la solution par de la soude en solution concentrée en quantité suffisante pour atteindre un pH de 5 à 6 environ. Nous avons effectué cet entraînement en trois fois, ce qui correspond à environ 6 litres de produit à chaque opération. Le chloro-2 thiazole est très rapidement entraîné. On le sépare après relargage par du chlorure de sodium dans une ampoule à décanter. On finit de l'extraire par deux fois à l'éther (le chloro-2 thiazole étant peu soluble dans l'eau). On le sèche plusieurs fois sur sulfate de calcium anhydre.

Rendement mesuré par rapport à l'amino-2 thiazole : 80 %.

Fluoro-2 thiazoles

Nous avons essayé plusieurs types de préparations :

1° Nous avons tout d'abord essayé une méthode calquée sur celle que nous venons de décrire, en utilisant pour détruire le diazoïque une solution de fluorure de potassium. Le diazoïque est effectivement détruit mais nous n'obtenons pas de fluoro-2 thiazole après entraînement à la vapeur.

2° Nous avons ensuite essayé une méthode de déplacement. On traite pour cela le bromo-2 thiazole par une solution alcoolique de fluorure d'argent. Le fluorure d'argent est réduit, il se forme de l'oxyde d'argent, mais le déplacement brome-fluor ne se produit pas. On n'observe en effet aucun précipité de bromure d'argent même après chauffage prolongé à reflux.

3° Nous avons utilisé en dernier lieu une méthode au fluoborate de sodium. On prépare d'abord le diazoïque en utilisant la méthode classique précédemment décrite. On traite ensuite ce diazoïque en ajoutant lentement une solution aqueuse de fluoborate de sodium. On obtient un précipité de fluoborate de thiazolyl diazonium que l'on recueille ensuite sur un büchner. On rince ce précipité d'abord à l'eau puis avec du méthanol, enfin avec de l'éther. On essore le solide après chaque rinçage. Enfin on sèche le sel, qui est un produit solide brun foncé.

Une petite quantité de ce solide est chauffée dans un ballon, on obtient quelques gouttes d'un produit qui est certainement un halogéno-thiazole (chloro ou fluoro) mais que nous n'avons pu identifier avec certitude, de toute façon le rendement est très faible.

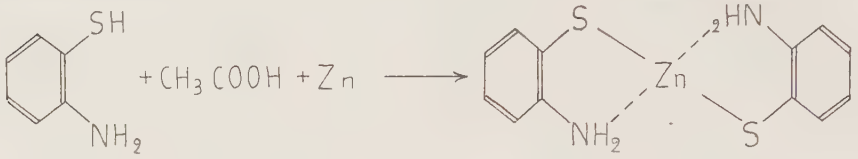
II. - **Alcoyl-2 benzothiazoles**

Le benzothiazole et le méthyl-2 benzothiazole sont des produits commerçiaux (*). Nous avons donc préparé les dérivés éthyl, isopropyl, tertio-butyl-2 benzothiazoles.

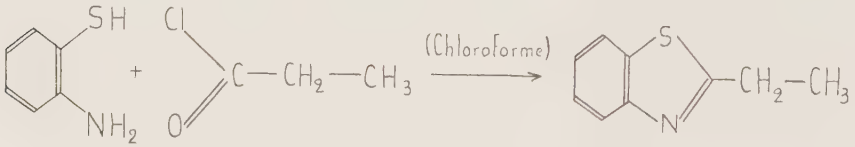
La méthode classique de préparation de ces dérivés consiste à faire réagir sur le sel de zinc de l'ortho-amino-thiophénol le chlorure d'acide correspondant.

(*) Ces produits nous ont été gracieusement fournis par la Société Kodak-Pathé.

Le sel de zinc peut être obtenu par l'action de l'acide acétique et du zinc pulvérulent sur l'ortho-amino-thiophénol :



On fait ensuite réagir sur ce sel un chlorure d'acide qui, dans le cas de l'éthyl-2 benzothiazole, sera le chlorure de propionyle.



Ce schéma représente seulement le bilan de la réaction ; en fait, le chlorure d'acide réagit sur le sel de zinc préalablement fluidifié dans du chloroforme.

Les rendements obtenus par cette méthode diminuent dans la série étudiée du dérivé éthyl au dérivé tertio-butyl.

Le sel de zinc est peu soluble dans les solvants organiques et c'est certainement un facteur limitant pour le rendement. Une très bonne agitation mécanique est nécessaire si l'on veut éviter que le mélange réactionnel ne se prenne en masse.

C'est pour cette raison que nous avons essayé une méthode directe, c'est-à-dire sans passer par l'intermédiaire du sel de zinc. Nous faisons donc réagir l'ortho-amino-thiophénol sur le chlorure d'acide. Nous obtenons effectivement le benzothiazole correspondant, mais toujours avec un faible rendement de l'ordre de 10 %.

La méthode au sel de zinc semble donc la mieux adaptée.

Nous donnons le mode opératoire dans le cas de l'éthyl-2 benzothiazole.

a) Préparation du sel de zinc

Dans un bécher de 10 litres, au-dessus duquel on a ajusté un agitateur mécanique et placé sous une hotte, on met : 1.000 g (8 moles) d'ortho-amino-thiophénol et 800 g (10 moles) d'acide acétique.

On agite fortement et on ajoute 350 g (5 moles) de zinc en poudre par petites quantités. Il se produit un échauffement progressif de la solution et on règle l'addition du zinc de manière à éviter l'ébullition de l'acide acétique. La solution passe du jaune brun du thiophénol au blanc laiteux. Quand tout le zinc est ajouté, on ajoute encore de l'acide acétique pour éviter que le contenu du bécher ne se prenne en masse.

On a intérêt à maintenir l'agitation pendant assez longtemps. Pour les quantités que nous indiquons, une durée de 12 heures nous semble un temps convenable.

On verse alors le contenu du ballon (en quatre fois) dans un bécher de 10 litres, contenant 7 litres d'eau tamponnée par 400 g d'acétate de sodium. On laisse reposer et on essore soigneusement sur büchner. Pour l'usage que nous en faisons, il est inutile de pousser plus loin la purification.

Rendement : 85 % à partir de l'ortho-amino-thiophénol.

Notons que l'usage du bécher est préférable à celui du ballon. En effet, le mélange réactionnel gonfle quelquefois en cours d'opération, phénomène qu'il est difficile de contrôler lorsqu'on emploie un ballon.

D'autre part, le sel de zinc tend à s'agglomérer et il est souvent très difficile de le sortir du ballon. Le seul inconvénient du bécher est que l'on opère en atmosphère libre, il est donc absolument nécessaire d'être placé sous une hotte.

§) Le sel de zinc est un produit très irritant, provoquant l'inflammation des muqueuses. Il faut donc le manipuler avec précaution, le port de gants et de lunettes est obligatoire.

b) **Préparation de l'éthyl-2 benzothiazole**

Nous avons utilisé :

130 g de sel de zinc, 500 cm^3 de chloroforme et 100 cm^3 de chlorure de propionyle.

On commence par pulvériser soigneusement le sel de zinc. Le chloroforme est placé dans un ballon de 1 litre à trois tubulures rodées dont une des tubulures latérales est munie d'un réfrigérant ascendant, l'autre tubulure servira d'abord à l'introduction du sel de zinc. La tubulure centrale est munie d'un agitateur mécanique. On chauffe jusqu'à 50° C environ et on ajoute lentement le sel de zinc tout en maintenant une vive agitation. Sur la tubulure latérale, maintenant libre, on adapte

une ampoule à brome qui permet d'ajouter goutte à goutte le chlorure de propionyle. Quand tout le chlorure a été ajouté, on maintient le reflux pendant 2 heures. Il est nécessaire de surveiller attentivement l'opération, le sel de zinc pouvant toujours se prendre en masse, ce qui aurait pour effet immédiat de bloquer l'agitateur puis de diminuer le rendement de l'opération.

On remplace ensuite le réfrigérant par une colonne à distiller sans remplissage permettant d'éliminer rapidement le chloroforme. On a intérêt à n'éliminer que les 9/10 du solvant environ, toujours pour éviter la prise en masse du mélange réactionnel dans le ballon.

Le benzothiazole se trouve alors sous forme de chlorhydrate. On le transvase dans le ballon où doit se faire l'entraînement à la vapeur et on alcalinise le produit par une solution de soude jusqu'à un pH de 10 environ. On commence lentement l'entraînement à la vapeur pour éliminer le chloroforme restant qui est très rapidement entraîné. On extrait enfin l'éthyl-2 benzothiazole par deux fois à l'éther et on le sèche soigneusement sur sulfate de calcium anhydre. On distille ensuite l'éther.

Le rendement de cette opération est de 65 % en produit brut.

On distille la base sur hydrure de calcium, sous pression réduite de 16 mm de mercure avec une petite colonne à distiller remplie avec des anneaux de Pyrex. Température d'ébullition 165° C/16 mn.

A propos de la distillation sur hydrure de calcium, nous avons soigneusement vérifié que ce traitement ne pouvait provoquer en aucun cas la réduction du benzothiazole en benzothiazoline.

Pour cela, nous avons mis à reflux quelques grammes de méthyl-2 benzothiazole pendant 24 heures sur hydrure de calcium. Nous l'avons ensuite distillé. Le spectre infra-rouge du produit obtenu est absolument identique à celui du produit non traité.

Les préparations des dérivés isopropyl et tertio-butyl sont calquées sur celle que nous venons de décrire (53, 58, 59).

III. - Sels quaternaires

Nous avons préparé les sels quaternaires obtenus par

réaction de l'iodométhane sur les halogéno-2 thiazoles, les alcoyl-2 thiazoles et benzothiazoles.

Il n'y a en principe aucune difficulté pour les obtenir, il suffit de faire refluer la base et l'iodométhane dans un solvant commun.

Cependant, lorsqu'on arrive à des bases dont le centre réactionnel est masqué stériquement par le substituant en position 2, comme c'est le cas par exemple pour le tertio-butyl-2 thiazole, la réaction devient si lente que les rendements sont très faibles.

Comme nous l'avons signalé lors de l'étude des cinétiques de réaction en fonction de la nature du solvant, le nitrométhane s'avère comme étant un solvant très favorable à ce type de réaction. Il nous a permis d'obtenir avec des rendements satisfaisants, de l'ordre de 20 %, certains sels que l'on n'avait pu obtenir autrement.

Pour les premiers termes des séries étudiées, il est plus commode d'utiliser un solvant comme l'acétone.

Aussi donnons-nous deux modes opératoires :

1) *Mode opératoire dans le cas du thiazole, des méthyl et éthyl-2 thiazoles, des halogéno-2 thiazoles.*

On dissout 1/10 de mole du dérivé thiazolique et 2/10 de mole d'iodométhane dans 20 cm^3 d'acétone environ. L'emploi d'un solvant est nécessaire car la base et l'halogénure dont les densités sont assez différentes (1 et 2 environ) ne sont pas très miscibles. On fait refluer ce mélange jusqu'à l'apparition d'un précipité abondant, le sel quaternaire n'étant jamais très soluble dans l'acétone. On recueille le précipité sur un filtre en verre fritté. On le rince à l'éther jusqu'à disparition de la coloration jaune. Ces cristaux peuvent être recristallisés dans l'éthanol absolu, ils sont en effet très solubles dans l'eau (signalons cependant une exception pour l'iodure de méthyl acridinium) ; ils sont incolores mais s'altèrent rapidement à l'air, les dérivés alcoylés prenant une coloration jaune orangé. Les dérivés halogénés ne se conservent pas, la présence de l'atome d'halogène dans la molécule rend ces corps très altérables à la lumière, ils deviennent très rapidement brun foncé.

2) *Mode opératoire dans le cas des isopropyl et tertio-butyl-2 thiazoles ainsi que des benzothiazoles.*

On dissout 1/10 de mole de dérivé thiazolique et 5/10 de mole d'iodométhane dans 50 cm^3 de nitrométhane. On porte à reflux, une dizaine de jours sont généralement nécessaires comme temps de réaction. On évapore ensuite l'excès d'iodométhane et les 4/5 du solvant que l'on remplace par une dizaine de centimètres cubes d'acétone. On laisse reposer 48 heures. On recueille ensuite les cristaux formés sur un filtre en verre fritté. La recristallisation se fait toujours dans de l'éthanol ou du méthanol absolu.

CONCLUSIONS

L'étude de la réactivité de l'azote hétérocyclique en fonction des substituants alcoylés, introduits en position deux sur le cycle, a montré l'influence prépondérante des effets stériques sur les effets électroniques. Il y a très vraisemblablement superposition des deux types d'effets, mais nous n'avons pu attribuer la part relative de chacun et ceci pour deux raisons :

1° Supposons que l'effet polaire total relatif au dérivé non substitué soit donné par $\sigma^*_p \varrho$ pour les substituants para et $\sigma^*_o \varrho^*$ pour les substituants ortho. Taft a montré que σ^*_o et σ^*_p sont sensiblement les mêmes, donc pour des substituants identiques les effets seront les mêmes si ϱ et ϱ^* sont égaux. Ce n'est généralement pas le cas, et nous disposons alors d'une seule équation à deux inconnues, ϱ^* et δ.

$$\log (k_o/k) = \sigma^*_o \varrho^* + \delta E_s$$

2° Les effets stériques sont trop importants vis-à-vis des effets électroniques des groupements alcoyls. Il serait intéressant de s'adresser pour cela à des substituants tels que CN, NO_2, Cl, Br, OCH_3, $N(CH_3)_2$... ayant des effets électroniques très marqués.

L'étude de l'influence du solvant sur la vitesse de réaction nous a conduit à préconiser le nitrométhane pour les études ultérieures dans cette série. Il reste cependant un point important à éclaircir, qui est le rôle du solvant dans cette réaction. Nous avons montré, en effet, que les théories classiques ne permettent pas de prévoir une vitesse de réaction aussi élevée que celle observée dans ce solvant. Il y a donc certainement une intervention active du solvant dans cette cinétique. Nous pensons qu'il peut y avoir des associations intermoléculaires du type liaison hydrogène, ce point peut-être vérifié par spectrographie infra-rouge.

La mesure des pK_a a présenté quelques difficultés pour la reproductibilité des résultats avec la précision de l'ordre du centième d'unité pH que nous désirions obtenir. En effet, nous avons pu constater des variations allant jusqu'à 0,1 unité pH

suivant le mode opératoire et le dispositif expérimental utilisé. Nous avons donc choisi une méthode et l'avons suivie rigoureusement dans les séries étudiées, aussi pensons-nous avoir des résultats significatifs en valeurs relatives. Il reste à préciser les valeurs absolues.

La spectrométrie U.V. nous a permis de mettre en évidence l'existence de transfert de charges dans le cas des sels quaternaires de thiazolium. Néanmoins, là aussi la mesure de la longueur d'onde exacte du maximum de la bande de transfert de charge devra être améliorée du point de vue expérimental, ce qui ne pourra être entrepris efficacement qu'avec un spectromètre enregistreur de grande précision.

L'étude systématique des spectres I.-R. des dérivés thiazoliques, dont nous disposions en nombre important, nous a conduit à l'attribution pratiquement complète des 18 vibrations fondamentales du cycle thiazolique. Il sera nécessaire de contrôler les fréquences de quelques bandes dans la région des 3 microns (région qui est la moins dispersive du prisme NaCl). Ces résultats doivent permettre entre autres le calcul théorique des fréquences fondamentales et la détermination des constantes de forces des diverses liaisons.

Nous tenons enfin à remercier la Société Kodak-Pathé qui nous a fourni gracieusement un certain nombre de matières premières, ainsi que le Professeur J. Chouteau dont les conseils en spectrographie I.-R. ont permis de donner une forme précise au chapitre ayant trait à ce sujet.

Nous remercions également le C.N.R.S. dont l'aide matérielle a permis la réalisation de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

1. N. Menschutkin : *Z. phys. Chem.*, **5**, 589-600 (1890).
2. N. Menschutkin : *Jour. russ. phys. chem. Ges.*, **34**, 411-422, 26/5.
3. J.W. Baker et W.S. Nathan : *J. chem. Soc.*, 519 (1935).
4. W.G. Brown et S. Fried : *J. am. chem. Soc.*, 1841 (1943).
5. D.P. Evans, N.B. Watson, R. Williams : *J. chem. Soc.*, 1348 (1939).
6. K.J. Laidler : *J. chem. Soc.*, 1786 (1938).
7. K.J. Laidler, C.N. Hinshelwood : *J. chem. Soc.*, 858 (1938).
8. F.S. Long : *J. chem Soc.*, 2164 (1911).
9. R. Fuoss, B.D. Coleman : *J. amer. chem. Soc.*, **77**, 5472 (1955).
10. R. Fuoss, Masamoto Watanebe : *J. amer. chem. Soc.*, **78**, 527 (1956).
11. H.C. Brown, A. Cahn : *J. amer. chem. Soc.*, **77**, 1715 (1955).
12. F.J. Norris : *J. amer. chem. Soc.*, **50**, 3042 (1928).
13. C.K. Ingold dans « Structure and mechanism in organic chemistry », p. 310 ; Cornell University Press (1953).
14. E.D. Hughes, L. Fowden, J. Mackie ; communication privée, cf. référence précédente, p. 322, notes 31 et 32.
15. E.M. Kosower : *J. amer. chem. Soc.*, **80**, 3268 (1958).
16. M. Azzaro : *D.E.S. Sciences*, Marseille (1955).
17. M. Carrega. *Thèse Sciences*, Marseille (1959).
18. H.C. Brown, X.R. Mihm : *J. amer. chem. Soc.*, **77**, 1723-26 (1955).
19. P. Goursot : *D.E.S. Sciences*, Marseille (1958).
20. J,S. Fritz dans « Acid base titrations in non-aqueous solvents », p. 15. Table I. G. Frederick Smith Chemical Co., Colombus, Ohio (1952).
21. A.P. Kreshkov, L. Bykova, N.Sh. Shemet : Inst. technol. chim. Moscou, **134**, 96-99 (1960).
22. R.L. Herd : *J. amer. pharm. Assoc.*, **31**, 9 (1942).
23. S. Glasstone : « Textbook of physical chemistry », p. 270. Mac Millan, éd. (1956).
24. H. Eyring : *J. chem. Phys.*, **3**, 107, 492 (1935) ; *Chem. Rev.*, **17**, 65 (1935) ; *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 41 (1938).
25. Polonyi et D.P. Evans : *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 875 (1935).
26. R.W. Taft (Jr) dans : N.S. Newman, « Steric effects in organic chemistry ». Wiley, New York (1956), chapitre 13.
27. M. Poite : *Thèse Sciences*, Marseille (1961).
28. E. Grunwald et S. Winstein : *J. amer. chem. Soc.*, **70**, 846 (1948).
29. E.M. Kosower : *J. amer. chem. Soc.*, **80**, 3253 (1958).
30. R. Platzman et J. Franck : « L. Farkas - Memorial Volume ». Jérusalem, p. 21 (1952) ; *Z. Phisyk.*, **138**, 411 (1954).
31. National Bureau of Standards, Washington, Circulaire 510 « Homogeneous reaction kinetics ». Table, 652, 477 (1951).
32. J.E. Leffler : *J. org. Chem.*, **20**, 1202 (1955).
33. J. Franck et G. Sheibe : *Z. physik. Chem.* A **139**, 22 (1928).

34. K. Mirakawa. *Z. Physik,* **109**, 162 (1938).

35. E.M. Kosower, J.A. Skorcz, W.M. Schwarz (Jr), J.W. Patton : *J. amer. chem. Soc.,* **82**, 2188 (1960).

36. Hantzsch : *Ber.,* **44**, 1776-83 (1911) ; *Ber.,* **52**, 1535 et 1544 (1919).

37. S.F. Mason : *J. chem. Soc.,* **493**, 2437-44 (1960).

38 H.M. Randall, R.G. Fowler, N. Fuson et J.R. Dangl : « Infra-red determination of organic structure ». D. Van Nostrand Company Inc., New York, N. Y. (1949), p. 210.

39. A. Taurins, J.G.E. Fenyes, R. Norman Jones : *Canad. J. Chem.,* **35**, 423 (1957).

40. Yu. N. Sheinker, V.V. Kushkin et I. Ya. Postovskii : *Zh. fiz. Kim.,* **31**, 214-26 (1957).

41. J. Roggero, J. Metzger : *C.R. Acad. Sci.,* **249**, 2529 (1959).

42. L.P. Hammett dans « Physical organic chemistry ». Mac. Graw Hill Book, N. Y., London (1940), p. 184 et suivantes.

43. J.D. Roberts, W.T. Moreland (Jr.) : *J. am. chem. Soc.,* **75**, 2167 (1953) et **75**, 2267 (1953).

44 R.W. Taft (Jr.) : *J. amer. chem. Soc.,* **79**, 1045 (1957).

45. R.W. Taft (Jr.), J.C. Lewis : Tetrahedron, vol. 5, n° 2/3, p. 210-232 (1959).

46. A.R. Katritzky : *Quaterly Rewiew,* **12**, n° 4, 353-73 (1959).

47. S.P.L. Sörensen, K. Linderström-Lang : *C.R. Trav. Lab. Carlsberg,* **15**, n° 6 (1924).

48. V.E. Bower et R.G. Bates : *J. Res. nation. Bur. Stand.,* **59**, 261 (1957).

49. E.B. Hughes : *J. phys. Colloid Chem.,* **53**, 410 (1949).

50. F.L. Hahn, R. Klockmann : *Z. physik. Chem.,* **A 146**, 389 (1930), Frankfurt.

51. A. Albert, dans « Heterocyclic chemistry ». Atlone press (1959).

52. E.J. Vincent : *D.E.S. Sciences,* Marseille (195).

53. J. Metzger : *Thèse Sciences,* Nancy (1948).

54. F. Eisenlohr : *Z. phys. Chem.,* **75**, 585 (1910).

55. C.G. Derick : *J. amer. chem. Soc.,* **33**, 1152 (1911).

56. H. Eyring, J.L. Magee. Taikyne Ree, R.P. Smith : *J. amer. chem. Soc.,* 2263-68, **73** (1951).

57. B. Koether : *Thèse Sciences,* Sarrebrück (1953).

58. J. Metzger et H. Plank : *Thèse Sciences,* Sarrebrück, pp. 97-98 (1954).

60. Herzberg, dans « Infra-red and raman spectra of polyatomic molecules ». Van Nostrand, éd. (1945).

61. J. Lecomte : *Bull. Soc. chim. France,* 415 (1946).

J. Lecomte et J. Garach : *Bull. Soc. chim.,* 423 (1946).

TABLE DES MATIÈRES

Pages

Introduction 13

Première partie

Cinétique de formation des sels quaternaires d'alcoyl-2 thiazoles et benzothiazoles 17

Mécanisme général 17
Stéréochimie générale de la réaction 18
Influence du solvant 18
Choix de l'halogénure d'alcoyle 20
Nature des bases hétérocycliques étudiées 20
Choix de la méthode analytique 20

Partie expérimentale.

Préparation des échantillons 22
Dispositif thermostatique 23
Purification des réactifs 24
Problème analytique 25

Note sur la préparation des diverses solutions analytiques.

Préparation de la solution alcoolique nitrate d'argent N/10 32

Préparation des solutions standard d'acide perchlorique 32
Titrage de l'acide perchlorique 32
Préparation de l'indicateur 33

Utilisation des données expérimentales aux calculs des constantes thermodynamiques

Théorie d'Arrhenius (1899) 33
Théorie du complexe activé (Eyring) 35

Résultats expérimentaux

Réaction des alcoyl-2 thiazoles avec l'iodométhane... 39

Effets polaires inductifs et de conjugaison 40

Effets stériques 41
Réaction des alcoyl-2 benzothiazoles avec l'iodométhane 43
Comparaison des effets stériques en série thiazolique et en série benzothiazolique 44
Comparaison des effets stériques pour les alcoyl-2 pyridines, alcoyl-2 thiazoles, alcoyl-2 benzothiazoles et alcoyl-4 thiazoles 44

Deuxième partie

Etude du solvant 47

But poursuivi 47
Choix des solvants 47
Mesure du « pouvoir ionisant » du solvant 48
Résultats expérimentaux 52
Tableau des principales propriétés thermodynamiques pour la réaction de quaternisation du thiazole par l'iodométhane dans différents solvants 53
Interprétation des résultats 54

Troisième partie

Mesure du pK des bases thiazoliques 59

Définition de l'échelle du pH utilisée 60
Méthode de mesure 61
Calcul du pH de la solution pour f = 0 62
Calcul du pH pendant l'addition de l'acide fort 63
Calcul du pK_a et de la correction d'activité dans le cas du bromo-2 thiazole 65

Quatrième partie

Spectre ultra-violet des bases thiazoliques et des sels quaternaires correspondants 70

Spectre U.V. en série thiazolique 70
Spectre U.V. des alcoyl et halogeno-2 thiazoles en solution sulfurique 0,1 N 72
Spectre U.V. des sels quaternaires d'alcoyl-2 thiazolium 72
Propriété des bandes de transfert de charge 73

Cinquième partie

Spectrographie infra-rouge 76

Introduction 77
Interprétation des spectres 80
Spectres infra-rouges des benzothiazoles et de leurs sels quaternaires 87

Partie expérimentale 87

Sixième partie

Propriétés physico-chimiques 93

Densité 93
Indice de réfraction 96
Réfraction moléculaire 96
Constantes physiques des alcoyl et halogeno-2 thiazoles 97
Constantes physiques des alcoyl-2 benzothiazoles 97

Septième partie

Synthèses 101

Halogéno-2 thiazoles 101
Fluoro-2 thiazole 103
Alcoyl-2 benzothiazoles 103
a) préparation du sel de zinc 104
b) préparation de l'éthyl-2 benzothiazole 105
Sels quaternaires 106

Conclusions 109

Bibliographie 111

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté :

« **L'Equation d'Hammett et ses principales applications** »

Vu et approuvé
Marseille, le 12 décembre 1961
Le Doyen de la Faculté des Sciences
P. ROUARD.

Vu et permis d'imprimer
Aix, le 13 décembre 1961
Le Recteur de l'Université
Président du Conseil de l'Université,
J. BLACHE.

IMPRIMERIE DU SUD-EST
LIONS ET AZZARO
PRÉ-FAUCHIER TOULON
TÉLÉPHONE : 92.25.48